

Akademie der Wissenschaften in Wien  
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

---

APR 24 1930

# Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftl. Klasse  
E. Schweidler unter Mitwirkung von E. Abel, J. M. Eder, F. Emich,  
R. Kremann, F. Pregl, A. Skrabal, E. Späth und R. Wegscheider

55. Band, 2./3. Heft

(Mit 3 Textfiguren)

(Ausgegeben im März 1930)



Leipzig 1930

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.  
Wien und Leipzig

# INHALT

	Seite
<b>Moser L., Neumayer K. und Winter K.,</b> Die Bestimmung und Trennung seltener Metalle von anderen Metallen. (XIX. Mitteilung, Neue Methoden zur Trennung des Titans von anderen Elementen.) . . . . .	85
<b>Kallan A. und Ostermann A.,</b> Über Veresterungsgeschwindigkeiten mit äthylalkoholischer, äthylenglykolischer und glyzerinischer Salzsäure. . . . .	98
<b>Hölzl F.,</b> Die Beweglichkeit einiger eisenhaltiger Ionen (I. Mitteilung, Vergleich einfacher und komplexer Eisensalze.) . . . . .	132
<b>Morsch K.,</b> Über die Einwirkung von Chloralhydrat und Hydroxylamin-Hydrochlorid auf die isomeren Phenylendiamine . . . . .	144
<b>Rollet A.,</b> Untersuchungen über den Tolubalsam. (VII. Mitteilung, Über Harze und Harzsubstanzen.) . . . . .	151
<b>Beutel E. und Kutzelnigg A.,</b> Beiträge zur Lumineszenzanalyse. . . . .	158
<b>Lock G.,</b> Über Derivate des Phenyläthers I. (Mono-Nitro-, Amino- und Oxy-Derivate.) . . . . .	167
<b>Beaucourt K.,</b> Zur Kenntnis von Harzbestandteilen II. (Dehydrierung der Boswellinsäure.) . . . . .	185
<b>Dadieu A. und Kohlrausch K. W. F.,</b> Studien zum Ramaneffekt. (VI, Das Ramanspektrum organischer Substanzen.) (Mit 3 Textfiguren.) . . . . .	201

## Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Groß Ph. und Schwarz K.,** Zur Kenntnis der Aussalzwirkung. (Mit 2 Textfiguren.)  
**Skrabal A.,** Über den Ausbau der chemischen Mechanik.  
**Lock G.,** Zur Kenntnis der Cannizzaroschen Reaktion.  
**Groß Ph. und Goldstern A.,** Optische Bestimmung der elektrolytischen Dissoziation in sehr verdünnter äthylalkoholischer Lösung. (Mit 2 Textfiguren.)

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungs-Ausschusses gesendet werden.



# Die Bestimmung und Trennung seltener Metalle von anderen Metallen

(XIX. Mitteilung)

## Neue Methoden zur Trennung des Titans von anderen Elementen

Von

Ludwig Moser, Karl Neumayer und Karl Winter

Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Jänner 1930)

### I. Allgemeines.

Es ist schon lange bekannt, daß das Titan in der Natur durchaus nicht selten ist, denn es beträgt nach einer Aufstellung von F. W. Clarke der Gehalt der festen Erdkruste an Titan 0·37%, und es steht, was die Häufigkeit des Vorkommens der Elemente betrifft, schon an 10. Stelle. Titan kommt in fast allen Silikatgesteinen, besonders in Pegmatiten und in vielen Tonen, mit einem Gehalt von etwa 1%, selten bis zu 5% vor<sup>1</sup>, außerdem kommt fast reines  $\text{TiO}_2$  im kristallisierten Zustande in den drei Mineralien Rutil, Brookit und Anatas vor, und wir kennen weiterhin noch eine Anzahl von anderen selbständigen Titanmineralien.

In der Technik wird Titan zur Herstellung von Beizen, von wetterbeständigem Titanweiß, ganz besonders aber zur Erzeugung von Spezialstählen verwendet, deren Duktilität eine große ist, und die besonders eine große Widerstandsfähigkeit gegen Stoß und Schlag besitzen.

Geringe Mengen von Titan werden in der Gesteinsanalyse meist auf kolorimetrischem Wege nach Weller<sup>2</sup> mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  bestimmt; schon bei einem Gehalt von 0·01% Ti ist die dadurch hervorgerufene Gelbfärbung der Flüssigkeit zufolge Bildung von Pertitansäure deutlich zu erkennen. Die Grenzen des sicheren Nachweises sind jedoch auch hier, wie bei allen kolorimetrischen Methoden, ziemlich enge, und sie bewegen sich nur zwischen 0·020 und 0·0015 g Ti je 100  $\text{cm}^3$ . Dabei ist nach eigenen Erfahrungen die obere Grenze des Nachweises ohnehin schon nicht ganz sicher, da die Änderung der Gelbfärbung bei geringen Konzentrationsänderungen dann schon sehr wenig bemerkbar wird, wodurch sich Fehler bis zu 10% Ti ergeben können.

<sup>1</sup> F. W. Clarke und H. S. Washington, bei R. Berg, Vorkommen und Geochemie der mineralischen Rohstoffe, 1929, S. 5. <sup>2</sup> A. Weller, B. B. 15, 1882, S. 2592.

## II. Methodik.

Den weiter unten beschriebenen Verfahren zur Trennung des Titans von den Erdalkalimetallen, dem Beryllium, den Sesquioxyden und Monoxyden, dann von der Kieselsäure und Phosphorsäure liegen drei verschiedene Methoden zugrunde, von denen zwei bereits für die Trennung verschiedener seltener Metalle erfolgreich angewandt wurden; es sind dies die Hydrolyse mit Bromid-(Chlorid)-Bromat und die Überführung des Titans mit Sulfosalizylsäure in einen löslichen Komplex. Dagegen erscheint hier die Fällung des Titans mit Gerbsäure, die bisher aus essigsaurer Lösung vorgenommen wurde, in einer anderen Art, die sich für die Trennung dieses Metalls von anderen, ihm analytisch sehr ähnlichen Metallen, als notwendig erwiesen hat, und auf deren Wesen noch weiter unten zurückgekommen werden wird.

### 1. Die Hydrolyse mit Chlorid-Bromat.

Sie beruht, wie schon mehrmals ausgeführt wurde<sup>3</sup>, auf dem Erreichen eines  $p_H > 7$ , wobei unter Zwischenbildung der dispersen Form von Titanoxydhydrat als Primärform schließlich dichtes  $TiO_2 \cdot aq$  erhalten wird, das im Gegensatz zu dem in alkalischer Lösung entstehenden Vollhydrat praktisch keinerlei Neigung zur Adsorption von Fremdionen zeigt. Auf diesem Wege können getrennt werden: Titan vom Aluminium<sup>4</sup>, Titan vom Uran, ferner, wie in dieser Mitteilung gezeigt werden wird, Titan vom Chrom, von den Erdalkalimetallen, dem Beryllium, vom Zink, Nickel und Kobalt.

### 2. Durch Komplexbildung mit Sulfosalizylsäure.

Über das Wesen dieser Methode wurde bereits in der II. Mitteilung berichtet; damals wurden Aluminium und Eisen (III) vom Titan auf diesem Wege geschieden. In dieser Mitteilung wird gezeigt, daß man so auch Titan vom Chrom, vom Uran und von Zink, Nickel, Kobalt und Mangan trennen kann.

### 3. Mit Gerbsäure und Antipyrin in $n/1$ -schwefelsaurer Lösung.

Die Verwendung der Gerbsäure zur Erzeugung von schwerlöslichen Metallhydroxyd-Adsorptionsverbindungen beruht, wie mehrfach gezeigt wurde, auf der Ausflockung des positiv geladenen Metallhydroxydsols und den negativ geladenen Tanninteilchen, wobei zur rascheren Einstellung des Ad-

<sup>3</sup> L. Moser und J. Irányi, Monatsh. Chem. 43, 1922, S. 662, bzw. Sitz. Ak. Wiss. Wien (II b) 131, 1922, S. 662. <sup>4</sup> L. Moser und J. Irányi, a. a. O.

sorptionsgleichgewichtes höhere Temperatur und Elektrolytzusatz von Vorteil sind. Es ergab sich dabei, daß die Menge der verbrauchten Gerbsäure, je nach der Dispersität des Metallhydroxydes, eine verschiedene war, u. zw. war sie um so größer, je disperser dieses Sol vorlag.

Etwas anders, wie die meisten Schwermetallhydrosole, verhält sich die Wolframsäure. Hier beobachteten wir, daß ihre Fällung in essigsaurer Lösung auf die oben beschriebene Art zumeist unvollständig blieb; noch mehr aber war dies der Fall, als wir zur Fällung aus schwefelsaurer Lösung, die wegen der Trennung des Wolframs von einer Anzahl Metallen sich als notwendig erwiesen hatte, übergingen. Wir erkannten, daß aus einer derartigen Lösung ein Teil der  $WO_3$  als dunkelbraun gefärbte Tanninadsorptionsverbindung ausfiel, dagegen ein Rest derselben immer in Lösung blieb, in der das Wolfram mit den bekannten Reaktionen nicht mehr nachzuweisen war. Offenbar handelte es sich hier um die Bildung einer löslichen komplexen Tannin-Wolframverbindung, aus der wir das Wolfram erst nach Zusatz von Antipyrin, einem Gerbsäurefällenden Stoffe, vollständig herausholen konnten.

Noch auffälliger sind die Verhältnisse in dieser Hinsicht beim Titan. Aus früheren Beobachtungen<sup>5</sup> wissen wir, daß es in essigsaurer Lösung bei Zusatz einer genügenden Menge von Ammonsalz, ähnlich wie eine Anzahl anderer Metalle, durch Gerbsäure quantitativ ausgeflockt werden kann, wodurch man es als schwerlösliche Tannin-Metallhydroxydadsorptionsverbindung z. B. vom Beryllium oder Uran trennen kann. Setzt man dagegen statt Essigsäure eine Mineralsäure zu, so beobachtet man in dem Maße, als die  $[H^+]$  ansteigt, ein Verblässen der ursprünglich roten Färbung der Titan-Gerbsäure-Lösung, die stets vor der Niederschlagsbildung aufscheint, es kommt aber hier keinesfalls zur Abscheidung eines Niederschlages. In einer derartigen Lösung kann man das Titan mit den üblichen Reagentien, die in saurer Lösung anwendbar sind, nicht nachweisen, so z. B. mit Phosphat- oder Arsenation; leider ist die empfindliche Pertitansäurereaktion wegen der oxydierenden Wirkung von  $H_2O_2$  auf Tannin hier unmöglich. Ein weiterer Unterschied zwischen Wolfram und Titan ist durch die zur Bildung der Verbindung notwendige Menge Tannin bedingt: Während man bei Wolfram das Auslangen mit der ungefähr zehnfachen Menge Gerbsäure findet, bedarf man beim Titan, wie durch planmäßige Versuche festgestellt wurde, viel mehr, u. zw. kommen hier auf 1 Mol  $TiO_2$  6 Mole Gerbsäure, was der etwa 26fachen Gewichtsmenge Gerbsäure, auf 1 Gewichtsteil  $TiO_2$  bezogen, entspricht. Durch Zusatz von Antipyrin fällt

<sup>5</sup> Moser und Singer, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 673, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 673.



diese komplexe Titan-Gerbsäureverbindung von orangeroter Farbe (ähnlich wie  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) aus, und schließlich wird auch der nicht gebundene Anteil der vorhandenen Gerbsäure niedergeschlagen.

Es wäre verlockend gewesen, die Zusammensetzung dieser merkwürdigen Verbindung, in der das Titan in maskierter Bindung wahrscheinlich als Zentralatom mit seiner vollen Nebenvalenzzahl 6 auftritt, zu erforschen, da man aber über die Konstitutionsformel des Tannins so gut wie nichts weiß, so ist ein derartiger Versuch von Haus aus ohne Aussicht auf Erfolg.

Die Eigenschaft des  $\text{Ti(IV)}$ ions, in  $n/2$ -schwefelsaurer Lösung durch Gerbsäure und Antipyrin quantitativ auszufallen, läßt sich vorteilhaft zu seiner Trennung von den Sesquioxiden Eisen, Aluminium, Chrom, von den Monoxyden Mangan, Nickel, Kobalt, Zink und, was besonders wichtig ist, von der Kieselsäure und Phosphorsäure verwenden.

### III. Trennungen.

#### A. Die Trennung des Titans von Eisen, Aluminium und Chrom.

##### a) Durch Hydrolyse des Titans mit Chlorid-Bromat.

Titan wurde bereits früher durch Hydrolyse mit dem Bromid(Chlorid)-Bromatgemisch quantitativ von Eisen(III) und Aluminium getrennt, und es sind dort alle Einzelheiten über das Wesen und die Durchführung dieser Methode beschrieben<sup>6</sup>.

Nunmehr gelang es auch, eine Trennung des Titans vom Chrom auf diesem Wege zu erzielen, wobei das Chrom sowohl als  $\text{Cr(III)}$  wie auch als  $\text{Cr(VI)}$  vorliegen kann.

#### Arbeitsvorschrift:

Man bestimmt zuerst die Summe von  $\text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ , wobei zur Erreichung von Gewichtskonstanz mindestens 20 Minuten vor dem Gebläse geglüht werden muß. Die gewogenen Oxyde werden mit der 6fachen Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , allenfalls unter Zusatz von etwas  $\text{KNO}_3$ <sup>7</sup> im Platintiegel aufgeschlossen, die erkaltete Schmelze in verdünnter  $\text{HCl}$  gelöst und mit  $\text{NaOH}$  neutralisiert (Methylorange!). Nun werden unter Umrühren  $20 \text{ cm}^3$   $\text{HCl}$  (1:10) mit der Pipette langsam zugefügt und hierauf die Flüssigkeit kalt so lange stehen gelassen, bis Klärung eingetreten ist. Nach Zusatz von  $1 \text{ g}$   $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $1.5 \text{ g}$   $\text{KBrO}_3$  bringt man auf  $200 \text{ cm}^3$ , erhitzt im bedeckten Becherglas zum Sieden, erhält darin etwa 20 Minuten, wodurch sich dann  $\text{TiO}_2 \cdot aq$  in dichter Form ausscheidet. Es wird heiß filtriert, mit

<sup>6</sup> Moser und Irányi, Monatsh. Chem. 43, 1922, S. 673, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 131, 1922, S. 673. <sup>7</sup> W. Singleton, Chem. Age. 17, 1927, S. 1.

heißem  $H_2O$  gewaschen und das  $TiO_2$  nach dem Glühen vor dem Gebläse gewogen.

Im angesäuerten Filtrat wird das Brom verkocht, Cr(VI) durch Zusatz von Alkohol zu Cr(III) reduziert, die Lösung neutralisiert, dann mit so viel Essigsäure versetzt, daß sie 2% davon enthält und Cr(III) nach Moser und Singer<sup>8</sup> mit 10%iger Gerbsäure gefällt.

Nur wenn die Menge des Chroms wesentlich größer als jene des Titans ist, muß doppelte Fällung angewandt werden<sup>9</sup>.

Angew.: $TiO_2$	0·0752	$Cr_2O_3$	0·0606	Gef.: $TiO_2$	0·0753	$Cr_2O_3$	0·060
	0·0372		0·0606		0·0377		0·060
	0·0186		0·1212		0·0190		0·121
	0·0186		0·2424		0·0188		0·242 <sup>10</sup>

#### b) Mit Sulfosalizylsäure.

Schon in der II. Mitteilung wurde Titan von Eisen und Aluminium auf diese Weise geschieden. In dieser Arbeit wird gezeigt, daß man so auch Titan vom Chrom trennen könne, gleichgültig, ob es als Cr(III)- oder Cr(VI)ion vorliegt.

#### Arbeitsvorschrift:

Nachdem man die Oxyde  $TiO_2 + Cr_2O_3$  durch  $KHSO_4$  aufgeschlossen hat, wird die Schmelze in kalter verdünnter  $H_2SO_4$  (1:5) aufgenommen, 50  $cm^3$  Sulfosalizylsäurelösung (3 g in 200  $cm^3$   $H_2O$ ) und so viel Ammoniumkarbonat oder Ammoniak zugefügt, bis der Farbenumschlag [bei Cr(III) nach Graugrün, bei Cr(VI) nach Gelbgrün] erfolgt ist. Nach dem Aufkochen der Lösung fällt  $TiO_2 \cdot aq$  aus, dieses wird filtriert und mit heißem  $H_2O$  gewaschen. Sollten im Fällungsgefäß Reste von  $TiO_2$  haften geblieben sein, so werden diese in wenig konzentrierter HCl gelöst, die Lösung mit etwas  $H_2O$  verdünnt und mit Ammoniak gefällt; der Niederschlag wird dann auf dasselbe Filter gebracht und  $TiO_2$  nach dem Glühen gewogen. Falls die Titansäure nicht reinweiß wäre, müßte die Bestimmung wiederholt und dann doppelte Fällung durchgeführt werden. Das im Filtrate befindliche Chrom wird aus essigsaurer Lösung mit 10%iger Gerbsäure, ähnlich wie Aluminium, bestimmt, was am besten in einem Bruchteile der Lösung geschieht.

Angew.: $TiO_2$	0·0464	$Cr_2O_3$	0·0606	Gef.: $TiO_2$	0·0465	$Cr_2O_3$	0·060
	0·0186		0·1212		0·0186		0·121
	0·0812		0·0894		0·0811		0·090
	0·0203		0·1788		0·0203		0·178

<sup>8</sup> Moser und Singer, a. a. O. <sup>9</sup> Da Chrom immer in einem Bruchteil des Filtrates bestimmt wurde, so ist die vierte Dezimalstelle schon unsicher und sie wurde daher nicht angegeben. <sup>10</sup> In den Dissertationen von Neumayer und Winter sind wesentlich mehr Analysenbeispiele enthalten. Die hier angeführten Analysenbeispiele sind ganz willkürlich entnommen und nicht etwa besonders ausgewählt worden (M).



In den ersten beiden Fällen lag Cr(III), in den beiden letzten Beispielen Cr(VI) vor. Da die Bestimmung des Chroms immer in einem Bruchteile der Lösung erfolgte, so konnten die Angaben nur auf 3 Dezimalen genau gemacht werden. Man sieht auch hier aus den gut stimmenden Zahlen für  $\text{TiO}_2$ , daß dieses frei von Chrom erhalten wurde.

c) Mit Gerbsäure und Antipyrin aus  $n/1$ -schwefelsaurer Lösung.

Diese Methode eignet sich vorzüglich zur Bestimmung des Titans dann, wenn nicht mehr als 0.1 g  $\text{TiO}_2$  vorliegt, und wenn man es nur allein, nicht aber die Begleitelemente Fe(III), Al und Cr bestimmen will; in diesem Falle wendet man lieber die unter a) oder b) genannten Methoden an.

Arbeitsvorschrift:

Die höchstens 0.1 g  $\text{TiO}_2$  als Sulfat und die Sulfate oder Chloride von Fe(III), Al und Cr(III) enthaltende Lösung wird mit so viel Ammoniak versetzt, daß die Flüssigkeit gerade danach riecht, die entstandene Trübung in 10  $\text{cm}^3$  konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst, dann 40  $\text{cm}^3$  10%ige Gerbsäurelösung zugesetzt und mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf 400  $\text{cm}^3$  gebracht, wodurch eine Azidität von ungefähr  $n/1$  erzielt wird. Nun wird in der Kälte unter Umrühren so lange 20%ige Antipyrinlösung zugesetzt, bis sich ein orangeroter, grobflockiger Niederschlag, der alles Titan enthält, nach dem Aufhören mit dem Rühren abgesetzt hat, und bis nach weiterem Zusatz von etwas Antipyrin sich nur mehr ein weißer, käsi-ger Niederschlag bildet. Ist dies der Fall, so wird die Flüssigkeit unter Umrühren zum Sieden gebracht, dann die Flamme entfernt, 40 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zugefügt und unter Kühlen des Inhaltes mit kaltem Wasser und häufigem Rühren das rasche Absitzen des Niederschlages erzielt. Man filtriert durch ein Papierfilter mit eingesetztem Platinkonus unter schwachem Saugen und wäscht mit einer Flüssigkeit aus, die auf 100  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$ , 5 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $D = 1.84$ ), 10 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und 1 g Antipyrin enthält. Das Filtrat wird auf Vollständigkeit der Fällung durch tropfenweisen Zusatz von Antipyrinlösung geprüft, wobei etwa noch ausfallendes Titan durch das Entstehen des orangefarbenen Niederschlages erkannt wird, dagegen bedeutet das Entstehen eines weißen Niederschlages nur die Fällung von restlicher Gerbsäure mit Antipyrin. Nun werden Filter und Niederschlag in einer gewogenen Platinschale vorgetrocknet, die Schale mit einer durchlochten Glimmerplatte im Luftbade vorsichtig höher erhitzt, um das Überschäumen des Schaleninhaltes zu vermeiden und nach Beendigung der Dampfbildung über der freien Flamme eines Teclubrenners so lange auf Rotglut gehalten, bis die Kohle vollkommen verbrannt ist, worauf das  $\text{TiO}_2$  gewogen wird. Bei Gegenwart von Alkalien, die



vom Niederschlag stark adsorbiert werden, wird der Glührückstand mit salzsäurehaltigem, heißem  $H_2O$  ausgezogen, durch ein kleines Filter filtriert, dieses und der Niederschlag werden in der Schale abermals verascht und geglüht und die Wägung wieder vorgenommen. (Gewichtskonstanz!)

Angew.: $TiO_2$	0·1140	$Fe_2O_3$	0·0352	Gef.: $TiO_2$	0·1138
	0·0570		0·0587		0·0572
	0·0456		0·0880		0·0453
	0·1140	$Al_2O_3$	0·0305		0·1140
	0·0456		0·0610		0·0458
	0·0228		0·0915		0·0226
	0·1140	$Cr_2O_3$	0·0209		0·1140
	0·0114		0·4180		0·0115
	0·0228		0·4180		0·0225

## B. Die Trennung des Titans von Mangan, Nickel, Kobalt, Zink.

### a) Durch Hydrolyse mit Chlorid-Bromat.

Auf diesem Wege lassen sich nur Nickel, Kobalt und Zink, nicht aber Mangan vom Titan trennen, da dieses immer zum Teil mit dem Titan ausfällt.

Es wird so vorgegangen, wie bei der Trennung des Titans von den Sesquioxiden auf diesem Wege oben besprochen wurde.

Das im Filtrate befindliche Nickel wird so bestimmt, daß man nach dem Ansäuern der Lösung und Verkothen des Broms mit Ammoniak neutralisiert, schwach mit Essigsäure ansäuert und das Nickel als Nickeldimethylglyoxim bestimmt.

Kobalt wird nach dem Vertreiben des Broms aus der ammoniakalischen Lösung mit  $H_2S$  als  $CoS$  gefällt, dieses in  $HNO_3$  gelöst, die Lösung mit  $H_2SO_4$  abgeraucht und die endgültige Bestimmung durch Elektroanalyse vorgenommen.

Zink wird im Filtrate als  $ZnNH_4PO_4$  gefällt und durch Glühen in  $Zn_2P_2O_7$  übergeführt.

Angew.: $TiO_2$	0·1823	Ni-Dim.	0·1659	Gef.: $TiO_2$	0·1825	Ni-Dim.	0·1665
	0·1823		0·0663		0·1826		0·0666
	0·0455	Co	0·0384		0·0456	Co	0·0384
	0·1823		0·0384		0·1820		0·0387
	0·0812	$Zn_2P_2O_7$	0·1058		0·0814	$Zn_2P_2O_7$	0·1060
	0·0406		0·0529		0·0404		0·0534

### b) Mit Sulfosalizylsäure.

Es wird so vorgegangen, wie bei der oben angeführten Trennung des Titans von den Sesquioxiden ausgeführt wurde.

Die im Filtrate befindlichen Monoxyde werden wie folgt bestimmt:

Mangan wird in ammoniakalischer Lösung mit Bromwasser oxydiert und das durch Glühen daraus erhaltene  $Mn_3O_4$

durch zweimaliges Abrauchen mit 2·5 Gewichtsteilen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 1 Gewichtsteil  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  im Tiegel Luftbade in  $\text{MnSO}_4$  übergeführt.

Nickel wird in üblicher Weise mit Dimethylglyoxim bestimmt, wobei die Gegenwart von Sulfosalizylsäure nicht schadet.

Kobalt wird wie unter B, a) elektrolytisch abgeschieden.

Zink wird nach Zusatz von Natriumazetat durch  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt und nach dem Glühen und Erkaltenlassen im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom als  $\text{ZnS}$  gewogen.

Angew.: $\text{TiO}_2$ 0·1823	Co 0·0096	Gef.: $\text{TiO}_2$ 0·1819	Co 0·0098
0·0456	0·0387	0·0454	0·0384
0·1823	Ni-Dim. 0·1659	0·1826	Ni-Dim. 0·1662
0·0456	0·6636	0·0455	0·6640

#### c) Mit Gerbsäure und Antipyrin in $n/1$ -schwefelsaurer Lösung.

Hier gilt das unter A, c) Gesagte, das gleiche gilt von der Arbeitsvorschrift. Nur beim Mangan setzt man vor der Neutralisation und Fällung der Titan(IV)-Lösung schwefelige Säure zu, da dieses die Neigung besitzt, als  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit dem Titan-komplex auszufallen.

Angew.: $\text{TiO}_2$ 0·1140	Mn 0·0239	Gef.: $\text{TiO}_2$ 0·1143
0·0228	0·1004	0·0228
0·0023	0·1004	0·0023
0·1140	Zn 0·0690	0·1141
0·0456	0·0483	0·0457
0·0023	0·1379	0·0023
0·1140	Ni 0·0117	0·1137
0·0570	0·0464	0·0568
0·0023	0·1160	0·0022
0·1140	Co 0·0192	0·1137
0·0228	0·0960	0·0226
0·0023	0·0960	0·0025

### C. Die Trennung des Titans von den Erdalkalimetallen und vom Magnesium.

#### Durch Hydrolyse des Titans mit Chlorid-Bromat.

Hier hat besonders die Trennung des Titans vom Kalzium größere Bedeutung, weil letzteres ein häufiger Begleiter von Titanmineralien und auch als selbständiger Bestandteil derselben auftritt, so im Titanit, Perowskit, Keilhaut usw. Die übliche Scheidung wird meist durch Fällung des  $\text{Ti(IV)}$ ions mit kohlensäurefreiem Ammoniak vorgenommen, jedoch schließt der so entstehende Niederschlag von  $\text{Ti(OH)}_4$  viel Kalzium ein, und es muß daher die Fällung wiederholt werden. Da wir wissen, daß durch das Chlorid-Bromatgemisch

reiches  $\text{TiO}_2$  erhalten wird, so eignet sich diese Methode weit besser für die Trennung vom Kalzium, und es genügt durchaus einmalige Fällung; nur dann, wenn gleichzeitig viel Alkaliion vorhanden ist, löst man den filtrierten und gewaschenen Niederschlag von  $\text{TiO}_2$  in heißer, verdünnter  $\text{HCl}$  und führt die Fällung mit Ammoniak durch.

Es kann manchmal vorkommen, daß das hoch geglühte  $\text{TiO}_2$  nicht weiß, sondern braun gefärbt ist und daß das Ergebnis dann zu niedrig ausfällt. Dies rührt daher, daß ein Teil von  $\text{TiO}_2$  unter der Einwirkung des durch Dissoziation von Ammonsalzen entstehenden Stickstoffes in Titanitrid,  $\text{Ti}_3\text{N}_4$ , übergeht. Diesem Fehler kann man durch Abrauchen des vorgetrockneten (nicht geglühten) Niederschlages mit einigen Tropfen salpetersäurehaltiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  begegnen.

### Titan von Kalzium.

#### Arbeitsvorschrift:

Die mit  $\text{HCl}$  schwach angesäuerte Lösung beider Metalle wird mit 1 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und etwa 2.5 g  $\text{KBrO}_3$  versetzt und mit  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt, wobei auf 100  $\text{cm}^3$  nicht mehr als 0.05 g Ca kommen sollen. Es wird im bedeckten Becherglas zum mäßigen Sieden erhitzt und 30 Minuten unter Ersatz des verdampfenden Wassers darin gehalten. Das  $\text{TiO}_2$  wird heiß filtriert und mit heißem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Der geringe, am Becherglas haftende Belag von  $\text{TiO}_2$  wird in einigen Tropfen siedender konzentrierter  $\text{HCl}$  gelöst, die Lösung verdünnt und der Rest des Titans nach Fällung mit Ammoniak noch durch dasselbe Filter abfiltriert und gewaschen.

Das im Filtrate befindliche Kalzium wird mit Ammoniumoxalat gefällt und nach dem Abrauchen mit 2 Gewichtsteilen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 1 Gewichtsteil  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  als  $\text{CaSO}_4$  gewogen.

### Titan von Barium.

Bis jetzt wurde diese Trennung nach den Angaben von Hillebrand<sup>11</sup> ausgeführt, wobei das Mineral mit  $\text{H}_2\text{F}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgeschlossen wurde. Wegen der späteren Fällung des Titans muß jedoch die  $\text{H}_2\text{F}_2$  vollständig entfernt werden, da dieses sonst nicht quantitativ ausfällt<sup>12</sup>. Die zurückbleibenden Sulfate werden mit 5%iger, kalter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgenommen, dann wird zum Kochen erhitzt, vom Rückstand abfiltriert und dieser heiß gewaschen. Der Rückstand wird nun mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  geschmolzen, die Schmelze mit heißem  $\text{H}_2\text{O}$  aufgenommen und filtriert, das gebildete  $\text{BaCO}_3$  in heißer, verdünnter  $\text{HCl}$  gelöst und das Barium mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefällt.

In etwas anderer Art geht T. M. Chatard<sup>13</sup> vor.

<sup>11</sup> W. F. Hillebrand, Z. anal. Chem. 40, 1901, S. 801. <sup>12</sup> W. Scott, Standard Methods of Chem. Analysis, 1917, New York, S. 893. <sup>13</sup> F. M. Chatard, Bull. U. S. Geolog. Survey 78, 1892, S. 87.



Bei der Hydrolyse mit Chlorid-Bromat mußte die Arbeitsweise dahin abgeändert werden, daß der Zusatz von  $K_2SO_4$  unterbleibt. Trotzdem gelingt die quantitative Abscheidung des Titans.

Barium im Filtrate wird durch  $H_2SO_4$  gefällt.

#### Titan von Magnesium.

Es gilt die beim Kalzium angegebene Arbeitsvorschrift. Die Bestimmung des Magnesiums im Filtrate erfolgt als  $Mg_2P_2O_7$ .

#### Analysenergebnisse:

Angew.: $TiO_2$	0·0812	$CaSO_4$	0·4152	Gef.: $TiO_2$	0·0810	$CaSO_4$	0·4150
	0·0406		0·8304		0·0408		0·8298
	0·0812	$BaSO_4$	0·0992		0·0813	$BaSO_4$	0·0990
	0·0406		0·3970		0·0408		0·3988
	0·0406	$Mg_2P_2O_7$	0·0487		0·0407	$Mg_2P_2O_7$	0·0482
	0·0812		0·1948		0·0815		0·1949

#### D. Die Trennung des Titans vom Beryllium.

##### a) Durch Fällung des Titans mit Gerbsäure aus essigsaurer Lösung.

Diese Methode wurde bereits früher<sup>14</sup> beschrieben.

##### b) Durch Hydrolyse des Titans mit Chlorid-Bromat.

Es wird so vorgegangen, wie bei der Trennung des Titans von den Sesquioxiden III, A, a) ausgeführt wurde.

Die Bestimmung des Berylliums im Filtrate erfolgt durch doppelte Fällung mit Ammoniak, weil sonst die Ergebnisse zufolge Adsorption von Alkaliion zu hoch ausfallen würden.

Angew.: $TiO_2$	0·0812	$BeO$	0·0127	Gef.: $TiO_2$	0·0813	$BeO$	0·0131
	0·0812		0·0506		0·0814		0·0507
	0·0406		0·0506		0·0407		0·0505

#### E. Die Trennung des Titans vom Uran.

##### a) Durch Hydrolyse des Titans mit Chlorid-Bromat.

Diese Trennung wurde bereits früher angegeben<sup>15</sup>.

Die Bestimmung des Urans im bromfreien Filtrat erfolgt als  $(NH_4)_2U_2O_7$  mit Ammoniak, wobei durch Glühen  $U_3O_8$  erhalten wird.

<sup>14</sup> Moser und Singer, a. a. O. <sup>15</sup> Moser, Monatsh. Chem. 44, 1923, S. 91, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 132, 1923, S. 91.

## b) Mit Sulfosalizylsäure.

Titan wird so wie bei seiner Trennung vom Chrom nach III, A, b) gefällt.

Das im Filtrate befindliche Uran kann nach Zerstörung der Sulfosalizylsäure (siehe oben) als  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$  bestimmt werden, oder man fällt es mit 10%iger Tanninlösung aus neutraler Lösung bei Gegenwart von Ammoniumazetat und wägt nach dem Glühen als  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Angew.: $\text{TiO}_2$	0·0812	$\text{U}_3\text{O}_8$	0·0596	Gef.: $\text{TiO}_2$	0·0810	$\text{U}_3\text{O}_8$	0·059
	0·0203		0·0596		0·0205		0·059
	0·0406		0·2384		0·0405		0·237
	0·0203		0·2384		0·0204		0·238

Das Uran wurde immer in einem Bruchteil der Lösung mit Gerbsäure bestimmt.

c) Mit Gerbsäure aus essigsaurer Lösung<sup>16</sup>.

Da festgestellt wurde, daß die Titanantannin-Adsorptionsverbindung auch in konzentrierter Essigsäure praktisch unlöslich ist, so kann die Fällung des Titans ohneweiters bei höherer  $[\text{H}^+]$  vorgenommen werden, und es genügt daher einmalige Fällung, um es vom Uran zu scheiden.

## Arbeitsvorschrift:

Die höchstens ganz schwach saure Lösung beider Metalle wird auf ein Volumen von 300—400  $\text{cm}^3$  gebracht, mit 30—40  $\text{cm}^3$  Eisessig angesäuert, 10 g Ammonazetat und 15—20 g Ammonnitrat zugefügt, zum Sieden erhitzt und mit dem 2—3fachen Überschuß an 10%iger Gerbsäurelösung (auf Ti berechnet) versetzt, wobei die braunrote Titanadsorptionsverbindung ausfällt. Es wird heiß filtriert, heiß gewaschen und  $\text{TiO}_2$  nach dem Glühen vor dem Gebläse gewogen.

Das Filtrat wird unter zweimaligem Zusatz von  $\text{HNO}_3$  bis zur Trockne gebracht, der Rückstand in Wasser aufgenommen und das Uran mit Ammoniak gefällt.

Angew.: $\text{TiO}_2$	0·0175	U	0·0929	Gef.: $\text{TiO}_2$	0·0176	U	0·0932
	0·0437		0·0465		0·0440		0·0462
	0·0874		0·0465		0·0876		0·0467

## F. Die Trennung des Titans von der Kieselsäure.

In der XVII. Mitteilung wurde anlässlich der Trennung der Wolframsäure von der Kieselsäure gezeigt, daß hochdisperse Kieselsäure durch Tannin und Antipyrin nicht gefällt wird und man kann daher aus dem Gemisch der Alkalisalze beider Säuren die Wolframsäure durch Tannin abscheiden. Es ist wahrscheinlich, daß dabei die Kieselsäure mit der Gerbsäure eine lösliche

<sup>16</sup> Moser und W. Wagner, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

Heteropolysäure oder sonst eine Komplexverbindung bildet, doch ist eine genaue Untersuchung dieser Verbindung wegen der unbekannten Konstitution des Tannins einstweilen ohne Aussicht auf Erfolg.

Beim Titan stellten wir ein ähnliches Verhalten fest, wodurch die Bestimmung dieses Metalles bei Gegenwart von Kieselsäure ohne jede Schwierigkeit möglich ist.

Es wird von der Lösung des Ti(IV)ions und von Natriumsilikat ausgegangen, und die Abscheidung des Titans aus *n*1-schwefelsaurer Lösung mit Gerbsäure und Antipyrin nach der unter III, A, c) mitgeteilten Arbeitsvorschrift vorgenommen. Es genügt unter allen Umständen einmalige Fällung.

Die Bestimmung der im Filtrate befindlichen Kieselsäure ist nicht anzuraten, da die Zerstörung des Antipyrins große Schwierigkeiten verursacht und mit den üblichen Oxydationsmitteln nicht gelingt.

Angew.: TiO <sub>2</sub>	0·1140	SiO <sub>2</sub>	0·0025	Gef.: TiO <sub>2</sub>	0·1142
	0·1140		0·0252		0·1140
	0·0456		0·0504		0·0458
	0·0228		0·1262		0·0228
	0·0023		0·1262		0·0024
	0·0023		6·310		0·0021

#### G. Die Trennung des Titans von der Phosphorsäure.

Die Trennung des Titans von der Phosphorsäure bereitet deshalb gewisse Schwierigkeiten, weil sich sehr leicht Titanphosphate verschiedener Zusammensetzung mit dem Titan gleichzeitig abscheiden. Daher findet man die Phosphorsäure bereits bei der Abscheidung der Kieselsäure, und nach dem Glühen liegt dann ein emailartiger Rückstand vor, der mit Soda aufgeschlossen werden muß. Wird er in Wasser aufgenommen, so gehen Phosphor- und Kieselsäure größtenteils in Lösung, während sich TiO<sub>2</sub>.aq zufolge hydrolytischer Spaltung von Natriummetatitanat abscheidet. Immerhin bleibt aber etwas Titan in Lösung, das neuerdings gefällt werden muß. Nachteilig dabei ist außerdem, daß die Titansäure immer Phosphation enthält, und es muß daher das Aufschließen, Lösen usw. mehrmals durchgeführt werden, was umständlich und zeitraubend ist.

Die Frage einer einwandfreien Trennung des Titans von der Phosphorsäure erscheint nun dadurch gelöst, daß man das Titan in normal-schwefelsaurer Lösung mit Tannin und Antipyrin niederschlägt, also bei einem *p*<sub>H</sub> im stark sauren Gebiete, bei dem die Titanphosphate in Lösung bleiben. Die Trennung ist selbst bei großem P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt, wie aus den Analysenwerten zu ersehen ist, mit einmaliger Fällung des Titans vollständig und daher rasch auszuführen.

Angew.: TiO <sub>2</sub>	0·0023	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0·1015	Gef.: TiO <sub>2</sub>	0·0022
	0·0228		0·1015		0·0228
	0·0456		0·0423		0·0454
	0·1140		0·0338		0·1143
	0·1140		0·0085		0·1138



Versuche, das Titan mit Hilfe der beschriebenen Reaktion vom Zirkonium, Thorium oder Wolfram zu trennen, gelangen trotz verschiedener Abänderungen der Versuchsbedingungen und Zusatz von Komplexbildnern, wie Weinsäure, Sulfosalizylsäure oder Oxalsäure, nicht, denn jene fielen immer mit dem Titan aus.

#### IV. Abschließende Bemerkungen.

Für die Trennung des Titans von den Sesquioxiden und den Monoxiden durch seine Hydrolyse mit Chlorid-Bromat oder mit Sulfosalizylsäure ist es gleichgültig, ob viel oder wenig Titan vorliegt, und die Bestimmung der im Filtrate befindlichen anderen Metalle macht keine Schwierigkeiten, denn sie ist nach den üblichen Methoden ausführbar; desgleichen ist die Chlorid-Bromat-Methode in einfacher Weise zur Bestimmung des Titans neben den Erdalkalimetallen und dem Beryllium anwendbar.

Dagegen bietet die Fällung des Titans aus  $n/1$ -schwefelsaurer Lösung mit Gerbsäure und Antipyrin dann besondere Vorteile, wenn man Titan neben den Sesqui- und Monoxiden, neben der Kiesel- und Phosphorsäure, allein bestimmen will, und zwar gelingt dies um so rascher, je weniger Titan vorhanden ist. Dadurch wird jene Lücke im Methodenschatze ausgefüllt, die zwischen der gravimetrischen und kolorimetrischen Titanbestimmung vorhanden ist, indem größere Titanmengen nur durch Gewichtsanalyse, und sehr kleine ( $0.0015$  bis  $0.02$  g Ti je  $100\text{ cm}^3$ ) nur kolorimetrisch bestimmt werden können. Nach der Gerbsäuremethode aber lassen sich am besten absolute Mengen von Titandioxyd zwischen  $0.002$  bis  $0.05$  g, oder auf Titan berechnet  $0.0014$  bis  $0.03$  g bestimmen, es hat jedoch keine Schwierigkeit, bis auf  $0.08$  g Ti zu gehen.

# Über Veresterungsgeschwindigkeiten mit äthylalkoholischer, äthylenglykolischer und glyzerinischer Salzsäure

Von

Anton Kailan und Adolf Ostermann

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Jänner 1930)

## A. Versuchsanordnung<sup>1</sup>.

Nachstehend werden Messungen der Geschwindigkeit der durch Salzsäure katalysierten Veresterungen der Hydrozimsäure in Glyzerin und Glykol, der *n*-Buttersäure, der Isobuttersäure, der 2, 4- und 3, 5-Dinitrobenzoesäuren in Glyzerin, der letzteren auch in Äthylalkohol, in ursprünglich absoluten Medien und in solchen, die zu Versuchsbeginn  $\frac{2}{3}$  und  $\frac{4}{3}$  Mole Wasser enthielten, sowie ein Versuch über die Veresterung von *n*-Valeriansäure mit glyzerinischer Salzsäure mitgeteilt.

Über die Veresterungsgeschwindigkeiten der genannten Säuren mit Salzsäure als Katalysator liegen Angaben im Schrifttum vor, u. zw. über die der Hydrozimsäure in Äthylalkohol<sup>2</sup> von A. Kailan, der *n*-Buttersäure in Methylalkohol<sup>3</sup> und in Äthylalkohol<sup>4</sup> von H. Goldschmidt, in Glyzerin von A. Kailan und R. Obogi<sup>5</sup> und über die Veresterungsgeschwindigkeiten der Dinitrobenzoesäuren in Äthylalkohol<sup>6</sup> von A. Kailan.

Die erwähnten Säuren waren — mit Ausnahme der 2, 4-Dinitrobenzoesäure, welche selbst hergestellt wurde — Kahlbaumsche Präparate. Bei der Überprüfung zeigten sie die im Schrifttum angegebenen Siedepunkte bzw. Schmelzpunkte. Die Titrationsanalysen ergaben befriedigende Übereinstimmung zwischen dem gefundenen und dem berechneten Laugenverbrauche.

Zur Überprüfung der Arbeitsmethode und zur Bestimmung des etwaigen Wassergehaltes der verwendeten Medien wurde im Versuch 1 bzw. 2 Benzoesäure in Glyzerin bzw. Äthylenglykol verestert. Die dort angegebenen  $k_b$  wurden nach der später mitgeteilten bzw. der von Kailan und Melkus<sup>7</sup> angegebenen

<sup>1</sup> Die Versuche mit 3, 5-Dinitrobenzoesäure in Äthylalkohol wurden von A. Kailan, alle übrigen von A. Ostermann ausgeführt. <sup>2</sup> Monatsh. Chem. 28, 1907, S. 1137, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 116, 1907, S. 1043. <sup>3</sup> Z. physikal. Chem. 80, 1913, S. 30. <sup>4</sup> Z. physikal. Chem. 60, 1907, S. 728. <sup>5</sup> Rec. trav. chim. 43, 1924, S. 512. <sup>6</sup> Monatsh. Chem. 28, 1907, S. 571, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 116, 1907, S. 471. <sup>7</sup> Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 9, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 9.

Formel berechnet. Sie stimmen in beiden Fällen gut mit den gefundenen Werten überein.

Das wasserfreie Glyzerin wurde durch dreimalige Destillation des käuflichen „chemisch reinen“ Glyzerins im Vakuum erhalten. Es wurde für die Versuche nur die bei 12 mm Druck bei 175° übergegangene Mittelfraktion benützt. Das verwendete Glykol war das von Adolfine Schachner<sup>8</sup> benutzte Präparat.

Die Dichte des verwendeten Glyzerins betrug  $d_{40}^{25^{\circ}} = 1.2580$ , die des Glykols  $d_{40}^{25^{\circ}} = 1.11005$ .

Als Dichten  $d_{40}^{25^{\circ}}$  der glyzerinischen bzw. glykologischen Reaktionsgemische wurden folgende Werte benützt<sup>9</sup>:

Lösung in Glyzerin.

$c$	1/24	1/12	1/6	1/3	2/3
$w = 0$	1.259	1.259	1.260	1.262	1.264
$w = 2/3$	1.257	1.257	1.258	1.260	1.262
$w = 4/3$	1.254	1.254	1.255	1.257	1.259

Lösung in Glykol.

$c$	1/24	1/12	1/6	1/3	2/3
$w = 0$	1.114	1.116	1.118	1.120	1.124
$w = 2/3$	1.113	1.115	1.117	1.119	1.123
$w = 4/3$	1.112	1.114	1.116	1.118	1.122

In Glykol stimmen die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Hydrozimtsäure mit denen der gesättigten aliphatischen Fettsäuren nahezu vollständig überein, in Glyzerin schienen sie zunächst höher als die der letzteren zu sein.

Indessen wurden bei der Veresterung der Isobuttersäure in Glyzerin Werte erhalten, die mit den von R. Obogi<sup>10</sup> für *n*-Buttersäure und von H. Raupenstrauch<sup>11</sup> für diese und die übrigen gesättigten normalen Fettsäuren gefundenen nahezu gleich waren, während doch hier niedrigere Zahlen zu erwarten gewesen wären.

Deshalb wurde die Veresterungsgeschwindigkeit der *n*-Buttersäure nochmals gemessen und tatsächlich praktisch gleich der der Hydrozimtsäure gefunden. Die gleiche Konstante ergab sich auch für die *n*-Valeriansäure bei einem mit letzterer ausgeführten Orientierungsversuche.

Somit kann wohl angenommen werden, daß dies auch für die übrigen gesättigten normalen Fettsäuren gilt.

Die Bereitung der äthylalkoholischen, glyzerinischen bzw. äthylenglykologischen Salzsäure war die gleiche wie in früheren Arbeiten von A. Kailan und seinen Mitarbeitern.

Bei den sehr rasch veresternden Säuren wurde, um auch hier noch den Zeitfehler vernachlässigen zu können, wie folgt

<sup>8</sup> Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 23, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 191.

<sup>9</sup> Die Dichten von  $c = 1/6$  bis  $2/3$  *n* wurden der Arbeit von A. Kailan und E. Krakauer entnommen. Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 347, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 347. <sup>10</sup> Rec. trav. chim. 43, 1924, S. 512. <sup>11</sup> Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 485, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 485.



verfahren: In ein ca. 4 cm breites und 12 cm hohes zylindrisches Glasgefäß mit gut passendem, plangeschliffenem Glasstöpsel wurden die zu veresternde organische Säure und entsprechende Mengen Glyzerin bzw. Glykol eingewogen und das Gefäß in den Thermostaten gehängt; sodann wurde in ein kleines Gläschen die glyzerinische bzw. glykolische Salzsäure eingewogen und in das im Thermostaten befindliche zylindrische Glasgefäß so hineingleiten gelassen, daß die beiden Lösungen nicht in Berührung kamen. Nach etwa 10 Minuten, nachdem beide Lösungen die Temperatur des Thermostaten angenommen hatten, wurde das Reaktionsgefäß kräftig geschüttelt. In 3–4 Minuten war die Lösung homogen. Die Zeit wurde vom Beginn des Schüttelns bis zum Eintragen der betreffenden Probe in Wasser gerechnet.

Die Versuchsanordnung bei langsam verlaufenden Veresterungen war die gleiche wie in früheren Arbeiten von A. Kailan und seinen Mitarbeitern.

Titriert wurde mit Barytlauge, bei der 3,5-Dinitrobenzoesäure auch mit alkoholischer Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator.

Die Versuchstemperatur war 25° C.

Da die Versuche mit den rasch veresternden Säuren im Sommer ausgeführt wurden, wo die Temperatur des Arbeitsraumes auch etwa 25° betrug, wurden die rund 3 Minuten, die vom Zeitpunkte der Entnahme der Probe aus dem Reaktionsgefäß bis zum Ausgießen der gewogenen Lösung in den mit destilliertem Wasser versehenen Titrierkolben — das ist also bis zur praktischen Beendigung der Reaktion — vergingen, voll berücksichtigt.

In den folgenden Tabellen ist  $t$  die, wie oben angegeben, bestimmte Reaktionszeit in Stunden,  $a$ ,  $c$ ,  $w$  sind die Anfangskonzentrationen der organischen Säure, der Salzsäure und des Wassers in Molen pro Liter;  $A$  und  $C$  ist der für Versuchsbeginn berechnete Verbrauch an Lauge für die organische Säure bzw. Salzsäure, die in 10 g Einwaage ( $E$ ) des Reaktionsgemisches enthalten waren.  $A-X$  ist der Verbrauch für die erstere zur Zeit  $t$ . Der Briggsche Logarithmus des Titers der Lauge wird unter  $T$  angegeben.

Die Konstanten  $k$  sind nach der Formel für monomolekulare Reaktionen und Briggsche Logarithmen berechnet;  $k_m$  ist der Mittelwert der  $k$ , berechnet unter Berücksichtigung des Gewichtes  $p = t^2 (A-X)^2$  jeder Einzelbestimmung, unter  $k_b$  sind die nach den später mitzuteilenden Formeln errechneten Konstanten angeführt. Die Fehler der letzteren in Prozenten der gefundenen Konstanten finden sich unter  $f\%$ , das Verhältnis dieser Fehler zu den zulässigen prozentischen der  $k$ -Werte unter  $v$ . Nimmt man die Zeitbestimmungen als praktisch fehlerfrei und die eben noch möglichen Titrationsfehler mit 0.2 cm<sup>3</sup> an und berücksichtigt, daß letztere bei einem Umsatze von 63.2% den geringsten Einfluß auf die Konstanten haben, so wird der zulässige prozentische Fehler  $\frac{54.37}{A}^{12}$ .

Die  $w_m$  sind die auf die gleiche Weise wie die  $k_m$  berechneten Mittelwerte des während der Reaktion im Mittel vorhandenen Wassers.

<sup>12</sup> Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 573, 574, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 115, 1906, S. 372, 373.

**B. Versuchsreihen.****I. Versuche mit Benzoesäure.**

Von der von Kahlbaum bezogenen, aus Wasser umkristallisierten Benzoesäure verbrauchten 0.2150 g 40.71 cm<sup>3</sup> einer 0.04330 *n*-Barytlauge (ber. 40.67) F. P. 121°.

(In Glyzerin.)

Tabelle 1.

$$T = 0.6365 - 2$$

$A = 15.64$	$C = 30.61$
$a = 0.0853$	$c = 0.1670$
$t$	$A-X$
0.18	15.62
27.19	10.19
50.55	7.18
84.59	4.65
115.30	3.04

$k \cdot 10^5$
—
684
669
623
617

$$10^5 k_m = 645 \quad 10^4 k_m/c = 386$$

$$w_m = 0.026 \text{ für } w_0 = 0$$

$$10^4 k_b = 675^{13}$$

(In Glykol.)

Tabelle 2.

$$T = 0.6389 - 2$$

$A = 24.39$	$C = 34.02$
$a = 0.1188$	$c = 0.1656$
$t$	$A - X$
0.21	24.34
20.88	16.35
38.53	11.71
41.38	11.24
51.84	9.57
61.93	7.88
87.74	5.11

$k \cdot 10^5$
—
831
827
813
784
793
774

$$10^5 k_m = 805 \quad 10^4 k_m/c = 486$$

$$w_m = 0.035 \text{ für } w_0 = 0$$

$$k_b = 778 \cdot 10^{-5}$$

**II. *n*-Valeriansäure.**

Die von Kahlbaum bezogene Säure zeigte übereinstimmend mit den Angaben im Schrifttum<sup>14</sup> den Siedepunkt 185° C bei 741 mm Druck; 0.4850 g verbrauchten 42.00 cm<sup>3</sup> einer 0.1132 *n*-Barytlauge (ber. 41.96).

Versuch in ursprünglich wasserfreiem Glyzerin;  $w_0 = 0$ .

Tabelle 3.

$$T = 0.0538 - 1$$

$A = 6.27$	$a = 0.0894$	$C = 11.53$	$c = 0.1644$
$t$	$A-X$	$k$	
0.45	4.32	0.359	
0.90	3.08	0.343	
1.17	2.50	0.341	
2.08	1.28	0.332	
$k_m = 0.341$		$k_m/c = 2.08$	
$w_m = 0.026$			

**III. Normale Buttersäure.**

0.4221 g der von Kahlbaum bezogenen Säure erforderten 42.35 cm<sup>3</sup> 0.1132 *n*-Barytlauge (ber. 42.36) Siedepunkt 163° bei 743 mm Druck.

<sup>13</sup> Nach der Rec. trav. chim. 41, 1922, S. 592, angegebenen Formel findet man den praktisch identischen Wert  $10^4 k_b = 665$ . <sup>14</sup> Zander A., 224, S. 65.

1. Versuche in ursprünglich wasserfreiem Glyzerin;  $w_0 = 0$ .

Tabelle 4.

$$T = 0.0538 - 1$$

$A = 5.93$	$C = 22.46$
$a = 0.0847$	$c = 0.3208$
$t$	$A-X$
0.34	3.62
0.75	1.88
1.10	1.12
$k_m = 0.653$	$k_m/c = 2.04$
$w_m = 0.027$	$k_b = 0.660$

Tabelle 5.

$$T = 0.0538 - 1$$

$A = 7.15$	$C = 11.80$
$a = 0.1020$	$c = 0.1684$
$t$	$A-X$
0.46	4.86
0.83	3.67
1.11	2.93
2.14	1.30
$k_m = 0.349$	$k_m/c = 2.07$
$w_m = 0.031$	$k_b = 0.344$

Tabelle 6.

$$T = 0.0538 - 1$$

$A = 6.30$	$C = 5.95$
$a = 0.0898$	$c = 0.0849$
$t$	$A-X$
0.55	5.01
1.37	3.60
2.43	2.35
4.16	1.19
$k_m = 0.176$	$k_m/c = 2.07$
$w_m = 0.026$	$k_b = 0.175$

Tabelle 7.

$$T = 0.6365 - 2$$

$A = 20.12$	$C = 7.69$
$a = 0.1096$	$c = 0.0419$
$t$	$A-X$
1.51	14.72
3.08	10.90
4.53	8.37
5.69	6.83
8.06	4.80
26.34	0.10
$k_m = 0.6831$	$k_m/c = 1.98$
$w_m = 0.033$	$k_b = 0.0854$

## 2. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glyzerin.

Tabelle 8.

$$T = 0.0538 - 1$$

$A = 7.12$	$C = 23.23$
$a = 0.1016$	$c = 0.3313$
$t$	$A-X$
0.17	6.10
0.42	4.93
1.14	2.75
2.04	1.28
$k_m = 0.369$	$k_m/c = 1.111$
$w_m = 0.705$	$w_o = 0.675$
$k_b = 0.354$	

Tabelle 9.

$$T = 0.6365 - 2$$

$A = 17.72$	$C = 30.27$
$a = 0.0966$	$c = 0.1649$
$t$	$A - X$
0.59	13.59
1.22	10.56
1.93	8.04
2.43	6.58
2.86	5.57
$k_m = 0.179$	$k_m/c = 1.09$
$w_m = 0.681$	$w_o = 0.654$
$k_b = 0.179$	

Tabelle 10.

$$T = 0.0538 - 1$$

$A = 7.70$	$C = 5.81$
$a = 0.1095$	$c = 0.0827$

Tabelle 11.

$$T = 0.0538 - 1$$

$A = 7.48$	$C = 2.93$
$a = 0.1064$	$c = 0.0416$



(Zu Tabelle 10.)

$t$	$A-X$	$k$
0.87	6.40	0.0923
1.99	5.10	0.0899
3.25	3.92	0.0902
5.23	2.60	0.0902

$$k_m = 0.0902 \quad k_m/c = 1.09$$

$$w_m = 0.680 \quad w_0 = 0.662$$

$$k_b = 0.0898$$

(Zu Tabelle 11.)

$t$	$A-X$	$k$
8.08	5.45	0.0447
6.93	3.72	0.0438
12.61	2.12	0.0434
75.50	0.08	—

$$k_m = 0.0438 \quad k_m/c = 1.05$$

$$w_m = 0.690 \quad w_0 = 0.666$$

$$k_b = 0.0449$$

Tabelle 12.

$$T = 0.0538 - 1$$

$$A = 5.67 \quad C = 23.00$$

$$a = 0.0807 \quad c = 0.3272$$

$t$	$A-X$	$k$
0.52	4.12	0.267
0.83	3.43	0.263
1.06	2.98	0.264
1.70	2.03	0.263
2.00	1.75	0.255

$$k_m = 0.260 \quad k_m/c = 0.794$$

$$w_m = 1.337 \quad w_0 = 1.313$$

$$k_b = 0.260$$

Tabelle 14.

$$T = 0.0538 - 1$$

$$A = 7.36 \quad C = 5.80$$

$$a = 0.1045 \quad c = 0.0823$$

$t$	$A-X$	$k$
1.17	6.15	0.0667
3.46	4.35	0.0660
6.44	2.81	0.0649
10.07	1.65	0.0645
45.12	0.12	—

$$k_m = 0.0651 \quad k_m/c = 0.791$$

$$w_m = 1.346 \quad w_0 = 1.316$$

$$k_b = 0.0652$$

Tabelle 13.

$$T = 0.0538 - 1$$

$$A = 7.07 \quad C = 11.65$$

$$a = 0.1005 \quad c = 0.1655$$

$t$	$A-X$	$k$
0.78	5.57	0.133
1.50	4.44	0.135
2.76	3.09	0.130
3.73	2.56	0.129

$$k_m = 0.131 \quad k_m/c = 0.790$$

$$w_m = 1.334 \quad w_0 = 1.307$$

$$k_b = 0.132$$

Tabelle 15.

$$T = 0.0538 - 1$$

$$A = 6.61 \quad C = 2.89$$

$$a = 0.0937 \quad c = 0.0410$$

$t$	$A-X$	$k$
1.34	5.96	0.0336
5.33	4.12	0.0329
10.45	3.00	0.0328
14.48	2.26	0.0322

$$k_m = 0.0326 \quad k_m/c = 0.797$$

$$w_m = 1.334 \quad w_0 = 1.308$$

$$k_b = 0.0326$$

## IV. Isobuttersäure.

Der Siedepunkt der von Kahlbaum bezogenen Säure war  $156^{\circ}\text{C}$  bei 743 mm Druck; 0.3111 g der Säure verbrauchten  $38.33\text{ cm}^3$  0.09219 *n*-Barytlauge (ber.: 38.34).

## 1. Versuche in ursprünglich absolutem Glycerin.

$$w_0 = 0.$$

Tabelle 16.

$$T = 0.9647 - 2$$

$$A = 10.32 \quad C = 28.89$$

$$a = 0.1201 \quad c = 0.3362$$

Tabelle 17.

$$T = 0.6389 - 2$$

$$A = 16.34 \quad C = 55.39$$

$$a = 0.0898 \quad c = 0.3044$$

(Zu Tabelle 16.)

$t$	$A-X$	$k$
0.53	5.18	0.562
0.60	4.73	0.564
0.86	3.50	0.546
1.41	1.86	0.528
$k_m = 0.551$		$k_m/c = 1.64$
$w_m = 0.038$		$k_b = 0.553$

(Zu Tabelle 17.)

$t$	$A-X$	$k$
0.66	7.34	0.527
0.98	5.08	0.518
1.43	3.15	0.500
1.82	2.09	0.492
$k_m = 0.511$		$k_m/c = 1.68$
$w_m = 0.032$		$k_b = 0.507$

Tabelle 18.

$T = 0.9647 - 2$		
$A = 12.80$	$C = 14.26$	
$a = 0.1487$	$c = 0.1659$	
$t$	$A-X$	$k$
0.61	8.60	0.283
0.98	6.82	0.279
1.60	4.77	0.268
$k_m = 0.275$		$k_m/c = 1.66$
$w_m = 0.038$		$k_b = 0.273$

Tabelle 19.

$T = 0.6389 - 2$		
$A = 15.96$	$C = 30.57$	
$a = 0.0876$	$c = 0.1677$	
$t$	$A-X$	$k$
0.59	10.69	0.295
0.92	8.68	0.288
1.42	6.47	0.283
1.65	5.72	0.270
3.00	2.62	0.262
$k_m = 0.279$		$k_m/c = 1.66$
$w_m = 0.025$		$k_b = 0.284$

Tabelle 20.

$T = 0.9647 - 2$		
$A = 11.10$	$C = 7.09$	
$a = 0.1287$	$c = 0.0822$	
$t$	$A-X$	$k$
0.60	9.15	0.140
1.15	7.72	0.137
2.81	4.62	0.136
3.59	3.69	0.133
$k_m = 0.135$		$k_m/c = 1.65$
$w_m = 0.035$		$k_b = 0.136$

Tabelle 21.

$T = 0.6389 - 2$		
$A = 21.33$	$C = 15.38$	
$a = 0.1169$	$c = 0.0843$	
$t$	$A-X$	$k$
1.06	15.05	0.143
2.06	11.15	0.143
3.37	7.56	0.134
$k_m = 0.139$		$k_m/c = 1.65$
$w_m = 0.030$		$k_b = 0.141$

## 2. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glyzerin.

Tabelle 22.

$T = 0.9647 - 2$		
$A = 8.30$	$C = 22.83$	
$a = 0.0964$	$c = 0.2653$	
$t$	$A-X$	$k$
0.61	5.99	0.232
0.99	4.92	0.229
1.99	3.01	0.221
2.72	2.20	0.212
$k_m = 0.221$		$k_m/c = 0.832$
$w_m = 0.711$		$w_0 = 0.683$
$k_b = 0.220$		

Tabelle 23.

$T = 0.9647 - 2$		
$A = 8.85$	$C = 14.60$	
$a = 0.1027$	$c = 0.1693$	
$t$	$A-X$	$k$
0.97	6.36	0.148
2.16	4.37	0.142
3.20	3.14	0.141
4.08	2.49	0.135
$k_m = 0.140$		$k_m/c = 0.825$
$w_m = 0.724$		$w_0 = 0.604$
$k_b = 0.139$		

Tabelle 24.

$$T = 0.6365 - 2$$

$A = 17.48$	$C = 30.63$
$a = 0.0952$	$c = 0.1669$
$t$	$A-X$
0.72	13.72
1.62	10.20
2.66	7.24
3.40	5.95
3.90	5.27
$k_m = 0.139$	$k_m/c = 0.832$
$w_m = 0.697$	$w_0 = 0.669$
$k_b = 0.139$	

Tabelle 25.

$$T = 0.9647 - 2$$

$A = 8.60$	$C = 7.20$
$a = 0.0995$	$c = 0.0834$
$t$	$A-X$
1.05	7.20
2.54	5.70
5.77	3.43
7.38	2.66
9.67	1.93
$k_m = 0.0690$	$k_m/c = 0.827$
$w_m = 0.693$	$w_0 = 0.663$
$k_b = 0.0696$	

Tabelle 26.

$$T = 0.6365 - 2$$

$A = 14.67$	$C = 58.15$
$a = 0.0798$	$c = 0.3165$
$t$	$A - X$
0.69	10.40
1.24	7.98
2.08	5.25
2.32	4.67
4.00	2.30
45.13	0.80
$k_m = 0.212$	$k_m/c = 0.669$
$w_m = 1.343$	$w_0 = 1.318$
$k_b = 0.211$	

Tabelle 27.

$$T = 0.6365 - 2$$

$A = 17.50$	$C = 29.84$
$a = 0.0951$	$c = 0.1621$
$t$	$A-X$
0.74	14.48
1.75	11.38
2.76	8.89
3.44	7.50
21.32	1.06

$k$	
0.111	
0.107	
0.107	
0.107	
0.102	

$$k_m = 0.106 \qquad k_m/c = 0.654$$

$$w_m = 1.397 \qquad w_0 = 1.369$$

$$k_b = 0.107$$

Tabelle 28.

$$T = 0.6365 - 2$$

$A = 18.09$	$C = 35.42$
$a = 0.0983$	$c = 0.1925$
$t$	$A-X$
0.62	14.95
1.95	10.12
3.01	7.39
3.83	6.01
6.12	3.25
$k_m = 0.128$	$k_m/c = 0.665$
$w_m = 1.396$	$w_0 = 1.316$
$k_b = 0.127$	

Tabelle 29.

$$T = 0.6365 - 2$$

$A = 15.55$	$C = 15.14$
$a = 0.0842$	$c = 0.0820$
$t$	$A - X$
0.69	14.22
2.99	10.61
5.21	8.12
8.17	5.65
16.44	2.11
$k_m = 0.0541$	$k_m/c = 0.660$
$w_m = 1.329$	$w_0 = 1.305$
$k_b = 0.0547$	

## V. Hydrozimtsäure.

## a) In glyzerinischer Salzsäure.

0.4942 g der von Kahlbaum bezogenen Säure erforderten 35.06 cm<sup>3</sup> einer 0.09219 n-Barytlauge (ber. 35.03) F. P. 48.5°.



## 1. Versuche in ursprünglich absolutem Glyzerin.

$$w_0 = 0.$$

$$T = 0.6389 - 2$$

Tabelle 30.

$A = 16.41$		$C = 60.46$
$a = 0.0902$		$c = 0.3322$
$t$	$A-X$	$k$
0.25	10.91	0.709
0.50	7.52	0.678
0.66	5.68	0.698
0.85	4.23	0.693
1.03	3.43	0.660
1.36	2.15	0.649
$k_m = 0.680,$		$k_m/c = 2.05$
$w_m = 0.030,$		$k_b = 0.680$

Tabelle 31.

$A = 15.91$		$C = 60.57$
$a = 0.0874$		$c = 0.3329$
$t$	$A-X$	$k$
0.28	10.12	0.702
0.42	8.14	0.692
0.58	6.35	0.688
0.68	5.38	0.692
0.87	4.05	0.683
1.09	3.00	0.665
$k_m = 0.685,$		$k_m/c = 2.06$
$w_m = 0.027$		$k_b = 0.685$

Tabelle 32.

$A = 15.38$		$C = 30.14$
$a = 0.0844$		$c = 0.1654$
$t$	$A-X$	$k$
0.38	12.31	0.255
0.95	7.27	0.343
1.28	5.57	0.344
1.36	5.35	0.336
1.85	3.60	0.341
10.12	0.07	—
$k_m = 0.332,$		$k_m/c = 2.01$
$w_m = 0.025,$		$k_b = 0.341$

Tabelle 33.

$A = 18.59$		$C = 30.40$
$a = 0.1020$		$c = 0.1667$
$t$	$A-X$	$k$
0.58	12.12	0.320
0.99	8.43	0.347
1.28	6.80	0.341
1.40	6.20	0.341
1.84	4.52	0.334
10.45	0.05	—
$k_m = 0.338,$		$k_m/c = 2.03$
$w_m = 0.032,$		$k_b = 0.340$

Tabelle 34.

$A = 14.59$		$C = 15.20$
$a = 0.0799$		$c = 0.0832$
$t$	$A-X$	$k$
0.48	12.21	0.161
1.78	7.12	0.175
2.63	5.20	0.170
2.85	4.99	0.164
16.58	0.11	—
$k_m = 0.169$		$k_m/c = 2.03$
$w_m = 0.023$		$k_b = 0.172$

Tabelle 35.

$A = 18.41$		$C = 15.26$
$a = 0.1008$		$c = 0.0836$
$t$	$A-X$	$k$
0.22	16.95	0.164
1.31	11.05	0.169
2.34	7.41	0.169
2.54	6.95	0.167
2.87	6.16	0.166
4.51	3.52	0.159
$k_m = 0.167$		$k_m/c = 2.00$
$w_m = 0.030$		$k_b = 0.171$

## 2. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glyzerin.

Tabelle 36.

$T = 0.6389 - 2$		
$A = 14.90$		$C = 60.03$
$a = 0.0818$		$c = 0.3294$

Tabelle 37.

$T = 0.6389 - 2$		
$A = 13.29$		$C = 60.23$
$a = 0.0729$		$c = 0.3305$

(Zu Tabelle 36.)

$t$	$A-X$	$k$
0.50	10.05	0.342
0.98	6.52	0.385
1.33	4.85	0.366
1.50	4.21	0.366
1.67	3.55	0.373
2.46	2.03	0.352

$$k_m = 0.366 \quad k_m/c = 1.11$$

$$w_m = 0.688 \quad w_0 = 0.663$$

$$k_b = 0.356$$

Tabelle 38.

$$T = 0.6389 - 2$$

$$A = 16.16 \quad C = 30.13$$

$$a = 0.0885 \quad c = 0.1650$$

$t$	$A-X$	$k$
0.19	15.00	0.169
0.55	13.22	0.158
1.17	10.29	0.167
1.99	7.57	0.165
2.73	5.75	0.161
2.29	5.57	0.156

$$k_m = 0.162 \quad k_m/c = 0.982$$

$$w_m = 0.696 \quad w_0 = 0.672$$

$$k_b = 0.177$$

Tabelle 40.

$$T = 0.6389 - 2$$

$$A = 14.83 \quad C = 15.21$$

$$a = 0.0812 \quad c = 0.0833$$

$t$	$A-X$	$k$
0.49	13.52	0.0821
1.77	10.66	0.0812
3.19	7.97	0.0845
3.70	6.89	0.0900
4.82	5.88	0.0834
7.00	4.07	0.0802

$$k_m = 0.0838 \quad k_m/c = 1.01$$

$$w_m = 0.724 \quad w_0 = 0.702$$

$$k_b = 0.0880$$

Tabelle 42.

$$T = 0.6389 - 2$$

$$A = 14.84 \quad C = 59.62$$

$$a = 0.0812 \quad c = 0.3263$$

$t$	$A-X$	$k$
0.33	12.12	0.266
0.83	8.86	0.270
1.50	5.91	0.267
1.75	5.04	0.268
2.97	2.46	0.262

(Zu Tabelle 37.)

$t$	$A-X$	$k$
0.33	10.11	0.360
0.52	8.61	0.363
1.04	5.35	0.380
1.36	4.25	0.364
1.77	3.03	0.362
21.00	0.08	—

$$k_m = 0.367 \quad k_m/c = 1.11$$

$$w_m = 0.680 \quad w_0 = 0.658$$

$$k_b = 0.367$$

Tabelle 39.

$$T = 0.6389 - 2$$

$$A = 18.93 \quad C = 29.72$$

$$a = 0.1036 \quad c = 0.1628$$

$t$	$A-X$	$k$
0.32	16.83	0.159
0.90	13.20	0.173
1.90	9.12	0.167
2.62	6.94	0.166
3.47	5.18	0.162
20.45	0.11	—

$$k_m = 0.167 \quad k_m/c = 1.03$$

$$w_m = 0.710 \quad w_0 = 0.680$$

$$k_b = 0.173$$

Tabelle 41.

$$T = 0.6389 - 2$$

$$A = 15.85 \quad C = 15.00$$

$$a = 0.0868 \quad c = 0.0821$$

$t$	$A-X$	$k$
0.75	13.61	0.0884
2.18	10.27	0.0866
4.00	7.15	0.0864
4.75	6.21	0.0857
5.08	5.82	0.0857
7.53	5.75	0.0831

$$k_m = 0.0849 \quad k_m/c = 1.04$$

$$w_m = 0.625 \quad w_0 = 0.600$$

$$k_b = 0.0924$$

Tabelle 43.

$$T = 0.9647 - 2$$

$$A = 6.40 \quad C = 28.03$$

$$a = 0.0841 \quad c = 0.3249$$

$t$	$A-X$	$k$
0.48	4.89	0.243
1.07	3.37	0.260
1.63	2.37	0.264
2.01	1.85	0.268
2.15	1.82	0.251
14.25	0.07	—

(Zu Tabelle 42.)

$$\begin{aligned} k_m &= 0.268 & k_m/c &= 0.818 \\ w_m &= 1.302 & w_0 &= 1.277 \\ k_b &= 0.263 \end{aligned}$$

(Zu Tabelle 43.)

$$\begin{aligned} k_m &= 0.259 & k_m/c &= 0.797 \\ w_m &= 1.339 & w_0 &= 1.316 \\ k_b &= 0.258 \end{aligned}$$

Tabelle 44.

$$\begin{aligned} T &= 0.6389 - 2 \\ A &= 16.18 & C &= 29.09 \\ a &= 0.0884 & c &= 0.1590 \\ \begin{array}{ccc} t & A-X & k \\ 0.44 & 14.20 & 0.128 \\ 0.92 & 12.31 & 0.129 \\ 1.78 & 9.48 & 0.131 \\ 2.75 & 7.18 & 0.128 \\ 3.48 & 5.77 & 0.129 \end{array} \\ k_m &= 0.129 & k_m/c &= 0.811 \\ w_m &= 1.330 & w_0 &= 1.307 \\ k_b &= 0.127 \end{aligned}$$

Tabelle 45.

$$\begin{aligned} T &= 0.9647 - 2 \\ A &= 6.33 & C &= 14.08 \\ a &= 0.0731 & c &= 0.1629 \\ \begin{array}{ccc} t & A-X & k \\ 0.80 & 5.10 & 0.118 \\ 2.10 & 3.33 & 0.133 \\ 3.16 & 2.43 & 0.132 \\ 3.42 & 2.24 & 0.132 \\ 12.18 & 0.10 & - \end{array} \\ k_m &= 0.129 & k_m/c &= 0.793 \\ w_m &= 1.339 & w_0 &= 1.319 \\ k_b &= 0.129 \end{aligned}$$

Tabelle 46.

$$\begin{aligned} T &= 0.6389 - 2 \\ A &= 15.40 & C &= 16.84 \\ a &= 0.0838 & c &= 0.0916 \\ \begin{array}{ccc} t & A-X & k \\ 1.41 & 12.12 & 0.0736 \\ 2.63 & 9.88 & 0.0732 \\ 5.46 & 6.21 & 0.0722 \\ 6.37 & 5.26 & 0.0732 \\ 7.38 & 4.61 & 0.0710 \\ 8.75 & 3.70 & 0.0708 \\ 46.11 & 0.09 & - \end{array} \\ k_m &= 0.0720 & k_m/c &= 0.786 \\ w_m &= 1.336 & w_0 &= 1.310 \\ k_b &= 0.0728 \end{aligned}$$

Tabelle 47.

$$\begin{aligned} T &= 0.6389 - 2 \\ A &= 12.95 & C &= 14.96 \\ a &= 0.0705 & c &= 0.0814 \\ \begin{array}{ccc} t & A-X & k \\ 2.25 & 9.32 & 0.0635 \\ 4.33 & 6.71 & 0.0660 \\ 6.75 & 4.66 & 0.0657 \\ 7.25 & 4.40 & 0.0647 \\ 9.72 & 3.15 & 0.0632 \end{array} \\ k_m &= 0.0649 & k_m/c &= 0.797 \\ w_m &= 1.362 & w_0 &= 1.342 \\ k_b &= 0.0641 \end{aligned}$$

## b) In glykolischer Salzsäure.

$$T = 0.6389 - 2$$

## 1. Versuche in ursprünglich absolutem Glykol.

$$w_0 = 0.$$

Tabelle 48.

$$\begin{aligned} A &= 18.87 & C &= 69.23 \\ a &= 0.0920 & c &= 0.3376 \\ \begin{array}{ccc} t & A-X & k \\ 0.17 & 10.12 & 1.59 \\ 0.28 & 6.90 & 1.56 \\ 0.48 & 3.45 & 1.54 \\ 3.15 & 0.08 & - \end{array} \\ k_m &= 1.57 & k_m/c &= 4.65 \\ w_m &= 0.028 & k_b &= 1.63 \end{aligned}$$

Tabelle 49.

$$\begin{aligned} A &= 19.24 & C &= 69.58 \\ a &= 0.0938 & c &= 0.3393 \\ \begin{array}{ccc} t & A-X & k \\ 0.13 & 12.05 & 1.56 \\ 0.21 & 9.11 & 1.55 \\ 0.29 & 6.78 & 1.57 \\ 0.51 & 3.15 & 1.54 \end{array} \\ k_m &= 1.56 & k_m/c &= 4.59 \\ w_m &= 0.029 & k_b &= 1.65 \end{aligned}$$



Tabelle 50.

$A = 25.46$			$C = 34.95$		
$a = 0.1239$			$c = 0.1701$		
$t$	$A-X$	$k$			
0.27	15.64	0.784			
0.43	11.45	0.807			
0.60	8.45	0.798			
0.77	6.48	0.771			
4.58	0.10	—			
$k_m = 0.789$		$k_m/c = 4.64$			
$w_m = 0.038$		$k_b = 0.772$			

Tabelle 51.

$A = 22.49$			$C = 33.35$		
$a = 0.1094$			$c = 0.1623$		
$t$	$A-X$	$k$			
0.19	16.45	0.714			
0.32	12.81	0.764			
0.50	9.62	0.737			
0.65	7.21	0.760			
1.00	4.12	0.737			
$k_m = 0.744$		$k_m/c = 4.58$			
$w_m = 0.033$		$k_b = 0.743$			

Tabelle 52.

$A = 26.85$			$C = 17.38$		
$a = 0.1304$			$c = 0.0844$		
$t$	$A-X$	$h$			
0.63	15.03	0.400			
0.81	12.95	0.400			
1.31	8.65	0.365			
1.43	7.59	0.384			
12.20	0.08	—			
$k_m = 0.379$		$k_m/c = 4.49$			
$w_m = 0.040$		$k_b = 0.382$			

Tabelle 53.

$A = 22.24$			$C = 17.00$		
$a = 0.1080$			$c = 0.0826$		
$t$	$A-X$	$k$			
0.13	19.80	0.388			
0.52	14.21	0.374			
0.54	10.74	0.376			
1.22	7.62	0.381			
1.97	4.12	0.372			
$k_m = 0.376$		$k_m/c = 4.55$			
$w_m = 0.032$		$k_b = 0.379$			

## 2. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glykol.

Tabelle 54.

$A = 21.20$			$C = 63.44$		
$a = 0.1032$			$c = 0.3089$		
$t$	$A-X$	$k$			
0.40	11.07	0.705			
0.65	7.38	0.705			
0.89	5.16	0.690			
1.21	3.35	0.662			
7.50	0.06	—			
$k_m = 0.695$		$k_m/c = 2.25$			
$w_m = 0.702$		$w_0 = 0.667$			
$k_b = 0.671$					

Tabelle 55.

$A = 22.93$			$C = 33.47$		
$a = 0.1115$			$c = 0.1628$		
$t$	$A-X$	$k$			
0.28	18.71	0.316			
0.90	10.98	0.355			
1.33	7.61	0.360			
1.53	6.60	0.360			
1.97	4.78	0.346			
$k_m = 0.354$		$k_m/c = 2.18$			
$w_m = 0.698$		$w_0 = 0.662$			
$k_b = 0.354$					

Tabelle 56.

$A = 21.32$			$C = 33.41$		
$a = 0.1037$			$c = 0.1625$		
$t$	$A-X$	$k$			
0.23	17.85	0.336			
0.43	14.92	0.361			
0.90	10.15	0.358			
1.38	7.09	0.346			
2.10	4.12	0.340			

Tabelle 57.

$A = 22.38$			$C = 16.63$		
$a = 0.1086$			$c = 0.0807$		
$t$	$A-X$	$k$			
0.42	19.15	0.161			
1.03	15.04	0.168			
1.75	11.15	0.173			
2.52	8.18	0.173			
3.25	6.12	0.173			

(Zu Tabelle 56.)

$$\begin{aligned}
 k_m &= 0.351 & k_m/c &= 2.16 \\
 w_m &= 0.691 & w_0 &= 0.661 \\
 k_b &= 0.355
 \end{aligned}$$

(Zu Tabelle 57.)

$$\begin{aligned}
 k_m &= 0.171 & k_m/c &= 2.11 \\
 w_m &= 0.695 & w_0 &= 0.665 \\
 k_b &= 0.176
 \end{aligned}$$

Tabelle 58.

$$\begin{aligned}
 A &= 18.38 & C &= 67.46 \\
 a &= 0.0894 & c &= 0.3283
 \end{aligned}$$

$t$	$A-X$	$k$
0.25	14.05	0.467
0.51	10.23	0.499
0.74	8.00	0.488
1.04	5.97	0.470
1.20	4.54	0.506
1.78	2.50	0.489

$$\begin{aligned}
 k_m &= 0.489 & k_m/c &= 1.49 \\
 w_m &= 1.315 & w_0 &= 1.287 \\
 k_b &= 0.482
 \end{aligned}$$

Tabelle 59.

$$\begin{aligned}
 A &= 23.44 & C &= 33.14 \\
 a &= 0.1139 & c &= 0.1610
 \end{aligned}$$

$t$	$A-X$	$k$
0.58	17.30	0.228
1.03	13.31	0.239
1.84	8.70	0.234
2.05	7.74	0.235
2.88	5.21	0.227
18.00	0.07	—

$$\begin{aligned}
 k_m &= 0.234 & k_m/c &= 1.45 \\
 w_m &= 1.345 & w_0 &= 1.311 \\
 k_b &= 0.233
 \end{aligned}$$

Tabelle 60.

$$\begin{aligned}
 A &= 22.79 & C &= 33.14 \\
 a &= 0.1107 & c &= 0.1610
 \end{aligned}$$

$t$	$A-X$	$k$
0.44	18.10	0.227
0.87	14.12	0.239
1.27	11.45	0.235
2.06	7.63	0.230
3.78	3.18	0.226

$$\begin{aligned}
 k_m &= 0.234 & k_m/c &= 1.45 \\
 w_m &= 1.351 & w_0 &= 1.318 \\
 k_b &= 0.232
 \end{aligned}$$

Tabelle 61.

$$\begin{aligned}
 A &= 25.44 & C &= 16.75 \\
 a &= 0.1234 & c &= 0.0812
 \end{aligned}$$

$t$	$A-X$	$g$
0.89	20.05	0.116
1.10	18.99	0.115
2.73	12.22	0.117
4.15	8.43	0.116
4.56	7.68	0.114

$$\begin{aligned}
 k_m &= 0.116 & k_m/c &= 1.43 \\
 w_m &= 1.341 & w_0 &= 1.307 \\
 k_b &= 0.118
 \end{aligned}$$

## VI. 2, 4-Dinitrobenzoesäure.

Sowohl bei der 3, 5- als insbesondere bei der 2, 4-Dinitrobenzoesäure muß namentlich in wasserfreiem Glyzerin die Chlorhydrinbildung berücksichtigt werden.

Die gebildete Chlorhydrinmenge ( $h_1$  bzw.  $h_2$ ) wurde nach der Formel  $h_1 = 5 \cdot 10^{-5} \cdot Ct$  für Versuche mit ursprünglich absolutem und  $h_2 = 5 \cdot 10^{-6} \cdot Ct$  für solche mit ursprünglich wasserhaltigem Glyzerin berechnet, zu der zur Zeit  $t$  verbrauchten Barytlauge addiert und mit diesen so korrigierten  $A-X_k$  die korrigierten  $k_k$  ermittelt. Die einzelnen  $c_m$  bezeichnen die seit Versuchsbeginn bis zur Zeit  $t$  im Mittel vorhandenen Salzsäurekonzentrationen,  $c_M$  ist der unter Berücksichtigung des Gewichtes jeder Einzelbestimmung errechnete Mittelwert.

Bei der Berechnung der  $k_m$  und  $c_M$  wurde das Gewicht der einzelnen  $k_k$  und  $c_m$  mittels  $A-X_k$  in der früher angegebenen Weise bestimmt.

Die nach den Angaben der Literatur<sup>15</sup> hergestellte 2, 4-Dinitrobenzoesäure erwies sich als rein: 0.5212 g verbrauchten 26.65 cm<sup>3</sup> 0.09219 n. Barytlauge (ber. 26.67). F. P. 179—180°.

1. Versuche in ursprünglich absolutem Glyzerin.

$$w_0 = 0$$

$$T = 0.6366 - 2$$

Tabelle 62.

$$A = 9.56 \quad C = 33.49$$

$$a = 0.0522 \quad c = 0.1828$$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^6 k$	$c_m$	$10^6 k_k$	$10^5 k_k / c_m$
0.25	9.55	—	—	—	—	—
138.7	8.69	8.92	398	0.1822	216	118
646.8	5.87	6.95	327	0.1799	214	119
1050	3.98	5.74	362	0.1780	211	118
1105	3.79	5.64	363	0.1778	207	114
1816	1.08	4.12	521	0.1742	201	115

$$k_{km} \cdot 10^6 = 208 \quad w_m = 0.014 \quad k_{km} / c_M \cdot 10^5 = 117 \quad c_M = 0.1783 \quad k_b = 210 \cdot 10^{-6}$$

Tabelle 63.

$$A = 7.86 \quad C = 32.90$$

$$a = 0.0429 \quad c = 0.1796$$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^6 k$	$c_m$	$k_k \cdot 10^6$	$k_k / c_m \cdot 10^5$
0.28	7.86	—	—	—	—	—
643.4	4.73	5.79	343	0.1767	207	117
1048	2.97	4.69	403	0.1749	214	122
1166	2.63	4.55	408	0.1740	204	117

$$k_{km} \cdot 10^6 = 209 \quad w_m = 0.010 \quad k_{km} / c_M \cdot 10^5 = 119 \quad c_M = 0.1753 \quad k_b = 207 \cdot 10^{-6}$$

Tabelle 64.

$$A = 6.16 \quad C = 60.82$$

$$a = 0.0337 \quad c = 0.3325$$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^6 k$	$c_m$	$10^6 k_k$	$k_k / c_m \cdot 10^5$
0.18	6.16	—	—	—	—	—
56.43	5.68	5.85	631	0.3321	402	121
187.5	4.64	5.21	658	0.3310	390	118
465.9	2.57	3.99	816	0.3287	405	123
749.9	0.94	3.22	1089	0.3263	376	115

$$10^6 k_{km} = 389 \quad w_m = 0.009 \quad 10^5 k_{km} / c_M = 118 \quad c_M = 0.3291 \quad k_b = 389 \cdot 10^{-6}$$

Tabelle 65.

$$A = 7.33 \quad C = 61.27$$

$$a = 0.0401 \quad c = 0.3349$$

<sup>15</sup> J. prakt. Chem. [2] 76, 1907 S. 287 (Curtius, Bollenbach).



(Zu Tabelle 65.)

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^6k$	$c_m$	$10^6k_k$	$10^5k_k/c_m$
0.20	7.32	—	—	—	—	—
68.76	6.67	6.88	598	0.3344	401	120
85.88	6.51	6.77	601	0.3337	403	121
428.1	3.68	4.99	699	0.3314	390	118
644.5	2.15	4.12	826	0.3296	388	118
800.9	1.16	3.61	999	0.3283	384	117

$$10^6.k_{km} = 387 \quad w_m = 0.011 \quad 10^5.k_{km}/c_M = 117 \quad c_M = 0.3308 \quad k_b = 390.10^{-6}$$

Tabelle 66.

$$A = 6.31 \quad C = 102.0$$

$$a = 0.0345 \quad c = 0.5588$$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5k$	$c_m$	$10^6k_k$	$10^5k_k/c$
0.18	6.31	—	—	—	—	—
99.21	5.73	5.93	108	0.5577	678	121
94.26	4.97	5.45	110	0.5572	672	121
234.4	3.20	4.40	126	0.5551	667	120
362.0	1.82	3.67	149	0.5535	649	117
462.3	0.82	3.18	192	0.5517	643	116

$$10^6.k_{km} = 651 \quad w_m = 0.009 \quad 10^5.k_{km}/c_M = 117 \quad c_M = 0.5543 \quad k_b = 654.10^{-6}$$

Tabelle 67.

$$A = 5.54 \quad C = 108.7$$

$$a = 0.0303 \quad c = 0.5953$$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5k$	$c_m$	$10^6k_k$	$10^5k_k/c$
0.20	5.53	—	—	—	—	—
103.6	4.10	4.66	125	0.5936	728	123
251.4	2.35	3.72	148	0.5913	689	116

$$10^6.k_{km} = 697 \quad w_m = 0.007 \quad 10^5.k_{km}/c_M = 118 \quad c_M = 0.5921 \quad k_b = 699.10^{-6}$$

## 2. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glyzerin.

$$T = 0.9647 - 2$$

Tabelle 68.

$$A = 4.86 \quad C = 19.22$$

$$a = 0.0564 \quad c = 0.2229$$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^6k$	$c_m$	$10^6k_k$	$10^6k_k/c_m$
520.2	4.11	4.17	140	0.2225	128	575
1110	3.44	3.55	135	0.2223	123	553
2502	2.18	2.42	139	0.2215	121	546
4542	0.96	1.40	155	0.2204	119	540

$$10^6.k_{km} = 122 \quad w_m = 0.668 \quad 10^6.k_{km}/c_M = 552 \quad c_M = 0.2210$$

$$w_0 = 0.653 \quad k_b = 121.10^{-6}$$

Tabelle 69.

	$A = 3.15$		$C = 28.56$			
	$a = 0.0366$		$c = 0.3318$			
$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^6k$	$c_m$	$10^6k_k$	$10^6k_k/c_m$
455.4	2.54	2.60	206	0.3314	184	555
862.4	2.05	2.17	217	0.3311	188	568
1509	1.52	1.74	210	0.3306	171	517
2255	1.07	1.38	217	0.3301	167	506
2854	0.66	1.06	238	0.3295	166	504
$10^6.k_{km} = 172$	$w_m = 0.684$		$10^6.k_{km}/c_M = 521$		$c_M = 0.3302$	
	$w_0 = 0.674$		$k_b = 178.10^{-6}$			

Tabelle 70.

	$A = 2.83$		$C = 28.81$			
	$a = 0.0329$		$c = 0.3347$			
$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^6k$	$c_m$	$10^6k_k$	$10^6k_k/c_m$
397.2	2.31	2.37	222	0.3344	194	580
794.5	1.93	5.04	209	0.3341	179	536
1263	1.47	1.65	225	0.3339	185	555
2172	0.89	1.20	231	0.3330	172	516
2249	0.73	1.05	262	0.3329	191	574
$10^6.k_{km} = 182$	$w_m = 0.674$		$10^6.k_{km}/c_M = 546$		$c_M = 0.3333$	
	$w_0 = 0.665$		$k_b = 182.10^{-6}$			

Tabelle 71.

	$A = 3.10$		$C = 57.74$			
	$a = 0.0361$		$c = 0.6718$			
$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^6k$	$c_m$	$10^6k_k$	$10^6k_k/c_m$
107.2	2.79	2.82	434	0.6717	391	582
539.3	1.83	1.99	426	0.6710	358	534
763.7	1.38	1.60	461	0.6705	377	562
1338	0.61	1.00	528	0.6695	368	550
$10^6.k_{km} = 373$	$w_m = 0.677$		$10^6.k_{km}/c_M = 556$		$c_M = 0.6702$	
	$w_0 = 0.668$		$k_b = 356.10^{-6}$			

Tabelle 72.

	$A = 5.80$		$C = 15.36$			
	$a = 0.0671$		$c = 0.1777$			
$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^7k$	$c_m$	$10^7k_k$	$10^6k_k/c_m$
836.8	5.21	5.27	556	0.1773	496	280
1488	4.80	4.91	551	0.1771	485	274
2615	4.03	4.32	604	0.1760	489	278
5231	2.70	3.17	1019	0.1750	501	286
$10^7.k_{km} = 495$	$w_m = 1.324$		$10^6.k_{km}/c_M = 282$		$c_M = 0.1758$	
	$w_0 = 1.312$		$k_b = 489.10^{-7}$			

Tabelle 73.

		$A = 3.96$		$C = 28.62$			
		$a = 0.0460$		$c = 0.3317$			
$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^6 k$	$c_m$	$10^7 k_k$	$10^6 k_k / c_m$	
574.1	3.43	3.51	110	0.3310	925	279	
1267	2.83	3.01	116	0.3306	946	286	
1967	2.34	2.62	117	0.3300	915	277	
3632	1.33	1.85	131	0.3286	912	277	
$10^7 k_{km} = 919$		$w_m = 1.319$		$10^6 k_{km} / c_M = 279$		$c_M = 0.3300$	
		$w_0 = 1.309$		$k_b = 921 \cdot 10^{-7}$			

Tabelle 74.

		$A = 3.75$		$C = 31.59$			
		$a = 0.0435$		$c = 0.3661$			
$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^6 k$	$c_m$	$10^6 k_k$	$10^6 k_k / c_m$	
573.3	3.21	3.29	118	0.3656	99	271	
1266	2.56	2.76	131	0.3649	105	288	
1966	2.06	2.36	132	0.3643	102	280	
3715	1.00	1.59	154	0.3627	100	276	
$10^6 k_{km} = 101$		$w_m = 1.321$		$10^6 k_{km} / c_M = 277$		$c_M = 0.3640$	
		$w_0 = 1.311$		$k_b = 101 \cdot 10^{-6}$			

Tabelle 75.

		$A = 2.64$		$C = 51.27$			
		$a = 0.0306$		$c = 0.5951$			
$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^6 k$	$c_m$	$10^6 k_k$	$10^6 k_k / c_m$	
110.6	2.50	2.53	214	—	167	—	
551.4	2.00	2.14	219	0.5943	165	278	
674.5	1.87	2.04	222	0.5941	166	279	
1251	1.31	1.63	244	0.5932	169	285	
1582	1.05	1.46	253	0.5927	163	275	
2616	0.58	1.25	251	0.5912	156	264	
$10^6 k_{km} = 163$		$w_m = 1.328$		$10^6 k_{km} / c_M = 275$		$c_M = 0.5928$	
		$w_0 = 1.321$		$k_b = 164 \cdot 10^{-6}$			

## VII. 3,5-Dinitrobenzoesäure.

## a) In glyzerinischer Salzsäure.

Der Schmelzpunkt des von Kahlbaum bezogenen Präparates wurde übereinstimmend mit den Angaben in der Literatur<sup>16</sup> bei 204° gefunden; 0.6241 g der Säure verbrauchten 31.99 cm<sup>3</sup> einer 0.09219 *n*-Barytlauge. (Ber. 31.94).

<sup>16</sup> Tiemann und Judson geben 202° an (Ber. D. ch. G. 3, S 224). Muretow 204–205° (Z. f. Chem. 1870, S. 641).



## 1. Versuche in ursprünglich absolutem Glyzerin.

$w_0 = 0.$

Tabelle 76.

$T = 0.72496 - 2$

$A = 2.83$

$c = 26.32$

$a = 0.0189$

$C = 0.1760$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$c_m$	$10^5 k_k$
0.15	2.82	—	—	—	—
23.37	2.28	2.31	398	—	374
48.37	1.78	1.84	414	—	385
99.37	1.06	1.19	428	0.1757	279
122.6	0.84	1.00	429	0.1756	368
147.3	0.70	0.89	411	0.1754	342

$10^5 k_{km} = 366$      $w_m = 0.005$      $10^4 k_{km}/c_M = 209$      $c_M = 0.1756$   
 $10^5 k_b = 370.5$      $f\% = -1.23$      $v = 0.05$

Tabelle 77.

$T = 0.6371 - 2$

$A = 311.0$

$C = 63.08$

$a = 0.0170$

$c = 0.3452$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$c_m$	$10^5 k_k$
0.18	3.09	—	—	—	—
22.00	2.06	2.13	816	0.3449	750
39.76	1.42	1.55	858	0.3448	762
47.30	1.24	1.39	845	0.3447	741
58.22	0.98	1.16	862	0.3447	736
74.66	0.65	0.89	911	0.3445	729

$10^5 k_{km} = 742$      $w_m = 0.005$      $10^4 k_{km}/c_M = 216$      $c_M = 0.3447$   
 $10^5 k_b = 727.4$      $f\% = +1.97$      $v = 0.09$

Tabelle 78.

$T = 0.6371 - 2$

$A = 2.38$

$C = 107.4$

$a = 0.0131$

$c = 0.5886$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$c_m$	$10^4 k_k$
0.31	2.35	—	—	—	—
7.75	1.85	1.89	142	0.5878	130
21.25	1.19	1.30	142	0.5860	124
39.18	0.64	0.85	146	0.5826	114
43.97	0.45	0.69	165	0.5821	123

$10^4 k_{km} = 121$      $w_m = 0.004$      $10^4 k_{km}/c_M = 207$      $c_M = 0.5842$   
 $10^4 k_b = 123.6$      $f\% = -2.15$      $v = 0.09$

## 2. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glyzerin.

Tabelle 79.

$T = 0.6371 - 2$

$A = 2.29$

$C = 60.95$

$a = 0.0125$

$c = 0.3325$

Tabelle 73.

	$A = 3.96$		$C = 28.62$			
	$a = 0.0460$		$c = 0.3317$			
$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^6k$	$c_m$	$10^7k_k$	$10^6k_k/c_m$
574.1	3.43	3.51	110	0.3310	925	279
1267	2.83	3.01	116	0.3306	946	286
1967	2.34	2.62	117	0.3300	915	277
3632	1.33	1.85	131	0.3286	912	277
$10^7.k_{km} = 919$	$w_m = 1.319$		$10^6.k_{km}/c_M = 279$		$c_M = 0.3300$	
	$w_0 = 1.309$		$k_b = 921.10^{-7}$			

Tabelle 74.

	$A = 3.75$		$C = 31.59$			
	$a = 0.0435$		$c = 0.3661$			
$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^6k$	$c_m$	$10^6k_k$	$10^6k_k/c_m$
573.3	3.21	3.29	118	0.3656	99	271
1266	2.56	2.76	131	0.3649	105	288
1966	2.06	2.36	132	0.3643	102	280
3715	1.00	1.59	154	0.3627	100	276
$10^6.k_{km} = 101$	$w_m = 1.321$		$10^6.k_{km}/c_M = 277$		$c_M = 0.3640$	
	$w_0 = 1.311$		$k_b = 101.10^{-6}$			

Tabelle 75.

	$A = 2.64$		$C = 51.27$			
	$a = 0.0306$		$c = 0.5951$			
$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^6k$	$c_m$	$10^6k_k$	$10^6k_k/c_m$
110.6	2.50	2.53	214	—	167	—
551.4	2.00	2.14	219	0.5943	165	278
674.5	1.87	2.04	222	0.5941	166	279
1251	1.31	1.63	244	0.5932	169	285
1582	1.05	1.46	253	0.5927	163	275
2616	0.58	1.25	251	0.5912	156	264
$10^6.k_{km} = 163$	$w_m = 1.328$		$10^6.k_{km}/c_M = 275$		$c_M = 0.5928$	
	$w_0 = 1.321$		$k_b = 164.10^{-6}$			

## VII. 3,5-Dinitrobenzoesäure.

## a) In glyzerinischer Salzsäure.

Der Schmelzpunkt des von Kahlbaum bezogenen Präparates wurde übereinstimmend mit den Angaben in der Literatur<sup>16</sup> bei 204° gefunden; 0.6241 g der Säure verbrauchten 31.99 cm<sup>3</sup> einer 0.09219 *n*-Barytlauge. (Ber. 31.94).

<sup>16</sup> Tiemann und Judson geben 202° an (Ber. D. ch. G. 3, S 224). Muretow 204–205° (Z. f. Chem. 1870, S. 641).

## 1. Versuche in ursprünglich absolutem Glyzerin.

$w_0 = 0.$

Tabelle 76.

$T = 0.72496 - 2$

$A = 2.83$

$c = 26.32$

$a = 0.0189$

$C = 0.1760$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$c_m$	$10^5 k_k$
0.15	2.82	—	—	—	—
23.37	2.28	2.31	398	—	374
48.37	1.78	1.84	414	—	385
99.37	1.06	1.19	428	0.1757	379
122.6	0.84	1.00	429	0.1756	368
147.3	0.70	0.89	411	0.1754	342

$10^5 k_{km} = 366$      $w_m = 0.005$      $10^4 k_{km}/c_M = 209$      $c_M = 0.1756$   
 $10^5 k_k = 370.5$      $f\% = -1.23$      $v = 0.05$

Tabelle 77.

$T = 0.6371 - 2$

$A = 311.0$

$C = 63.08$

$a = 0.0170$

$c = 0.3452$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$c_m$	$10^5 k_k$
0.18	3.09	—	—	—	—
22.00	2.06	2.13	816	0.3449	750
39.76	1.42	1.55	858	0.3448	762
47.30	1.24	1.39	845	0.3447	741
58.22	0.98	1.16	862	0.3447	736
74.66	0.65	0.89	911	0.3445	729

$10^5 k_{km} = 742$      $w_m = 0.005$      $10^4 k_{km}/c_M = 216$      $c_M = 0.3447$   
 $10^5 k_k = 727.4$      $f\% = +1.97$      $v = 0.09$

Tabelle 78.

$T = 0.6371 - 2$

$A = 2.38$

$C = 107.4$

$a = 0.0131$

$c = 0.5886$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$c_m$	$10^4 k_k$
0.31	2.35	—	—	—	—
7.75	1.85	1.89	142	0.5878	130
21.25	1.19	1.30	142	0.5860	124
39.18	0.64	0.85	146	0.5826	114
43.97	0.45	0.69	165	0.5821	123

$10^4 k_{km} = 121$      $w_m = 0.004$      $10^4 k_{km}/c_M = 207$      $c_M = 0.5842$   
 $10^4 k_k = 123.6$      $f\% = -2.15$      $v = 0.09$

## 2. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glyzerin.

Tabelle 79.

$T = 0.6371 - 2$

$A = 2.29$

$C = 60.95$

$a = 0.0125$

$c = 0.3325$



(Zu Tabelle 79.)

$t$	$A-X$	$A-X$	$10^5 k$	$10^5 k$
0.25	2.26	—	—	—
53.04	1.41	1.42	397	391
73.00	1.17	1.19	400	394
116.6	0.78	0.82	401	382
140.9	0.65	0.69	388	370
173.3	0.45	0.50	408	381

$$10^5 k_{km} = 382 \quad w_0 = 0.621 \quad 10^4 k_{km}/c_M = 115 \quad c_M = 0.3324 \quad w_m = 0.625$$

Tabelle 80.

$$T = 0.6371 - 2$$

$$A = 2.42 \quad C = 59.68$$

$$a = 0.0132 \quad c = 0.3252$$

$t$	$A-X$	$A-X$	$10^5 k$	$10^5 k$
0.24	2.42	—	—	—
28.95	2.15	2.15	183	183
67.70	1.83	1.85	181	175
116.3	1.49	1.52	182	175
252.4	0.86	0.93	179	165
310.0	0.63	0.72	189	170

$$10^5 k_{km} = 170 \quad w_0 = 1.298 \quad 10^5 k_{km}/c_M = 523 \quad c_m = 0.3251 \quad w_m = 1.302$$

## b) In äthylalkoholischer Salzsäure.

Die seinerzeit<sup>17</sup> ausgeführten Versuchsreihen hatten schon bei einem mittleren Wassergehalte von 0.073 Molen pro Liter ein erheblich rascheres Ansteigen der Konstanten als proportional der Salzsäurekonzentration ergeben. Es wurde nämlich für  $c_M = 0.159, 0.319, 0.637, 10^4 k_{km}/c = 98, 114, 141$  gefunden. Diese Abweichung von der Proportionalität wurde von Heinrich Goldschmidt<sup>18</sup> bestritten. Indessen konnte gezeigt werden<sup>19</sup>, daß auch bei den von letzterem<sup>20</sup> mitgeteilten Versuchsreihen von U d by sogar schon bei einem wesentlich kleineren mittleren Wassergehalt ein (natürlich schwächerer) Gang der  $k/c$ -Werte im gleichen Sinne vorhanden ist: Nach Reduktion auf die gleiche mittlere Wasserkonzentration von 0.025 Molen pro Liter ergaben diese U d byschen Versuchsreihen für  $c = 0.1, 0.2, 0.4, 0.673, 10^4 k_{km}/c = 140, 142, 159, 164$ . Dennoch schien es wünschenswert, die Veresterungsgeschwindigkeit der 3, 5-Dinitrobenzoesäure mit äthylalkoholischer Salzsäure abermals zu messen. Dies geschah tatsächlich schon im Jahre 1911, aus äußeren Gründen erfolgt die Veröffentlichung dieser Versuchsreihen — teils vollständig, teils bloß unter Angabe der erhaltenen Mittelwerte — erst nachstehend im Zusammenhang mit den von Herrn Ostermann in Glyzerin ausgeführten.

In den nachstehenden Tabellen wurde die Korrektur für die Chloräthylbildung mit der seinerzeit mitgeteilten Formel<sup>21</sup>

<sup>17</sup> Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 116, 1907, S. 471, 479. <sup>18</sup> Z. Elektrochem. 15, 1909, S. 4. <sup>19</sup> Z. Elektrochem. 15, 1909, S. 500. <sup>20</sup> Z. Elektrochem. 15, 1909, S. 305. <sup>21</sup> Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 116, 1907, S. 459.

berechnet. Bezeichnet  $k'$  die monomolekulare Konstante dieser Reaktion für Stunden und natürliche Logarithmen so ergibt sich für ursprünglich absoluten Alkohol im Mittel  $k' = 6 \cdot 10^{-5}$ , für  $w_m = 0.7$ , bei  $c = 1/3$   $k' = 7 \cdot 10^{-6}$ , bei  $c = 2/3$   $k' = 24 \cdot 10^{-6}$ , für  $w_m = 1.4$ , bei  $c = 2/3$   $k' = 8.4 \cdot 10^{-6}$ . Bei den übrigen Versuchen mit ursprünglich wasserhaltigem Alkohol kann die Chloräthylbildung vernachlässigt werden.

Außer bei den Versuchsreihen mit  $w_o = 0.009$ , von denen hier nur die Mittelwerte veröffentlicht werden, wurde durchwegs Phenolphthalein als Indikator verwendet, ebenso wie dies U d b y getan hatte. Dagegen bei  $w_o = 0.009$  Rosolsäure, wie dies bei den 1907 ausgeführten Versuchsreihen geschehen war. Ein Einfluß des Indikators auf die erhaltenen Konstanten läßt sich nicht mit Sicherheit erkennen; in beiden Fällen sind diese, wenn Rosolsäure benützt wurde, meist etwas niedriger.

Bei den Versuchsreihen der Tabellen Nr. 81–86 wurde der in der Untersuchung über das spezifische Gewicht des absoluten Äthylalkohols bei 25°<sup>22</sup> benützte Alkohol verwendet, seine relative Dichte in luftfreiem Zustande und reduziert auf den luftleeren Raum betrug, wie dort angegeben, im Mittel  $d_{40}^{25} = 0.78513$ , die Kontrollversuche mit Benzoesäure sind gleichfalls dort angeführt. Die bei den hier mitgeteilten Kontrollversuchen mit Benzoesäure angeführten  $w_m$  ber. sind nach der Formel von H. Goldschmidt  $w_m = \frac{0.15(k_o/c - k_m/c)}{k_m/c}$  ermittelt, wobei für  $k_o/c$  0.0705 eingesetzt wurde.

Bei den Versuchsreihen der Tabellen 81–89 wurden je  $4.963 \text{ cm}^3$ , bei Nr. 90–101 je  $4.961 \text{ cm}^3$  entnommen und titriert.

Bei Nr. 81–86 war die Barytlauge 0.08954, bei Nr. 87–89 0.08588 normal. Die  $k_b$  sind nach der später mitgeteilten Interpolationsformel abgeleitet, für die nur die Versuchsreihen (Nr. 91–101) benutzt wurden, bei denen mit alkoholischer Natronlauge titriert worden war.

#### 1. Versuche in ursprünglich wasserfreiem Äthylalkohol. $w_o = 0.$

##### α) Titration mit wässrigen Laugen.

Tabelle 81.

$A = 5.46$		$C = 33.08$		$a = 0.0984$	$c = 0.5967$
$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$	
0.35	5.40	—	—	—	
21.6	3.45	3.49	922	898	
29.1	3.01	3.07	888	858	
44.65	2.20	2.29	884	845	
48.75	1.99	2.09	899	855	
69.35	1.40	1.54	852	792	
69.95	1.20	1.34	940	872	
$10^5 k_m = 893$	$10^5 k_{km} = 839$	$\frac{10^4 k_m}{c} = 150$	$\frac{10^4 k_{km}}{c_M} = 141$	$c_M = 0.5958$	
$w_m = 0.030$	$10^5 k_b = 792$	$f\% = +5.60$	$r = 0.56$		

<sup>22</sup> Ber. D. ch. G. 44, 1911, S. 2881.

Tabelle 82.

$$A = 5.46 \quad C = 33.08 \quad a = 0.0984 \quad c = 0.5967$$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5k$	$10^5k_k$
0.35	5.40	—	—	—
21.35	3.47	3.51	925	902
26.2	3.22	3.27	874	849
29.6	3.00	3.06	878	849
45.1	2.13	2.22	906	866
51.5	1.97	2.07	859	817
69.65	1.30	1.44	895	831

$$10^5k_m = 883 \quad 10^5k_{km} = 846 \quad \frac{10^4k_m}{c} = 148 \quad \frac{10^4k_{km}}{c_M} = 142 \quad c_M = 0.5960$$

$$w_m = 0.028 \quad 10^5k_b = 795 \quad f\% = +6.02 \quad v = 0.60$$

Tabelle 83.

$$A = 5.46 \quad C = 16.54 \quad a = 0.0984 \quad c = 0.2983$$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5k$	$10^5k_k$
0.4	5.42	—	—	—
24.4	4.39	4.41	387	379
45.4	3.45	3.49	438	427
69.65	2.77	2.84	423	407
93.6	2.29	2.38	403	385
118.8	1.80	1.92	405	382
142.8	1.61	1.75	371	346

$$10^5k_m = 403 \quad 10^5k_{km} = 384 \quad \frac{10^4k_m}{c_M} = 135 \quad \frac{10^4k_{km}}{c_M} = 129 \quad c_M = 0.2974$$

$$w_m = 0.028 \quad 10^5k_b = 396.8 \quad f\% = -3.33 \quad v = 0.33$$

Tabelle 84.

$$A = 5.46 \quad C = 8.27 \quad a = 0.0985 \quad c = 0.1491$$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5k$	$10^5k_k$
0.40	5.49	—	—	—
45.55	4.43	4.45	199	195
90.45	3.60	3.64	200	195
140.2	2.81	2.88	206	198
187.0	2.34	2.43	197	188
236.2	1.79 <sup>23</sup>	1.91	205	193

$$10^5k_m = 202 \quad 10^5k_{km} = 193 \quad \frac{10^4k_m}{c} = 135 \quad \frac{10^4k_{km}}{c_M} = 130 \quad c_M = 0.1484$$

$$w_m = 0.026 \quad 10^5k_b = 200.5 \quad f\% = -3.89 \quad v = 0.39$$

Tabelle 85.

$$A = 5.46 \quad C = 8.27 \quad a = 0.0985 \quad c = 0.1492$$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5k$	$10^5k_k$
0.50	5.47	—	—	—
42.4	4.54	4.56	189	185
90.6	3.61	3.66	198	192

<sup>23</sup> Nach Zusatz von Alkohol bis zur Klärung  $A-X = 1.89$ ,  $10^5k = 195$ .



(Zu Zabelle 85.)

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5k$	$10^5k_k$
140·3	2·81	2·88	206	198
187·2	2·37	2·46	194	185
236·4	1·91 <sup>24</sup>	2·03	193	182
281·4	1·51 <sup>25</sup>	1·65	198	185
$10^5k_m = 197 \quad 10^5k_{km} = 187 \quad \frac{10^4k_m}{c} = 132 \quad \frac{10^4k_{km}}{c_M} = 127 \quad c_M = 0·1483$				
$w_m = 0·027 \quad 10^5k_b = 199·2 \quad f\% = -6·53 \quad v = 0·65$				

Tabelle 86.

$$A = 5·46 \quad C = 4·05 \quad a = 0·0984 \quad c = 0·0731$$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^6k$	$10^6k_k$
0·60	5·47	—	—	—
42·1	4·99	5·00	924	903
116·2	4·20	4·23	979	953
187·4	3·66 <sup>26</sup>	3·71	926	894
281·6	3·07 <sup>26</sup>	3·14	888	853
338·4	2·72 <sup>26</sup>	2·80	894	856
402·5	2·42 <sup>26</sup>	2·52	878	834
$10^6k_m = 899 \quad 10^6k_{km} = 862 \quad \frac{10^4k_m}{c} = 123 \quad \frac{10^4k_{km}}{c_M} = 119 \quad c_M = 0·0724$				
$w_m = 0·026, (10^6k_b = 985), (f\% = -14·6), (v = 1·47)$				

Tabelle 87.

Kontrollversuch mit Benzoesäure mit dem bei den Versuchen der Tabellen 88 und 89 verwendeten Alkohol, der luftfrei  $d_{\frac{25^0}{4^0}} = 0·78512_4$  zeigte.

$$A = 5·82 \quad C = 9·57 \quad a = 0·1007 \quad c = 0·1656$$

$t$	$A-X$	$10^4k$
0·2	—	—
6·05	5·02	106
20·0	3·60	104
28·35	3·01	101
43·8	2·18	97
51·6	1·84	97
68·4	1·35	93
$10^4k_m = 98, \frac{10^4k_m}{c} = 592, \text{ daraus } w_{m \text{ ber.}} = 0·029, w_m = 0·030 \text{ für } w_0 = 0.$		

Tabelle 88.

$$A = 5·24 \quad C = 9·57 \quad a = 0·0906 \quad c = 0·1656$$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5k$	$10^5k_k$
0·4	5·21	—	—	—
29·2	4·53	4·55	216	210
44·8	4·26	4·28	201	196
69·2	3·59	3·63	237	228
93·2	3·29	3·34	217	210
118·1	2·93	3·00	214	205
141·4	2·48	2·56	230	220

<sup>24</sup> Nach Zusatz von Alkohol bis zur Klärung  $A-X = 1·99$ ,  $10^5k = 186$ . <sup>25</sup> Nach Zusatz von Alkohol bis zur Klärung  $A-X = 1·69$ ,  $10^5k = 181$ . <sup>26</sup> Nach Zusatz von Alkohol bis zur Klärung  $A-X = 3·71, 3·12, 2·77, 2·47$ ,  $10^6k = 894, 862, 870, 855$ .

(Zu Tabelle 88.)

$$10^5 k_m = 221 \quad 10^5 k_{km} = 213 \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 134 \quad \frac{10^4 k_{km}}{c_M} = 129 \quad c_M = 0.1647$$

$$w_m = 0.020 \quad 10^5 k_b = 228.5 \quad f_{\%} = -7.28 \quad v = 0.70$$

Tabelle 89.

$$A = 5.23 \quad C = 38.65 \quad a = 5.23 \quad c = 0.6688$$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.4	5.20	—	—	—
6.8	4.53	4.54	918	903
20.8	3.24	3.29	1000	968
29.25	2.65	2.72	1010	970
44.6	1.91	2.01	981	931
52.4	1.63	1.75	967	908

$$10^5 k_m = 985 \quad 10^5 k_{km} = 939 \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 147 \quad \frac{10^4 k_{km}}{c_M} = 141 \quad c_M = 0.6680$$

$$w_m = 0.025 \quad 10^5 k_b = 892 \quad f_{\%} = +5.00 \quad v = 0.48$$

3. Titrationen mit 0.8106 *n*-alkoholischer Natronlauge.

Tabelle 90.

Kontrollversuch mit Benzoesäure mit dem bei den Versuchen der Tabellen 91—101 verwendeten Alkohol, der luftfrei  $d_{\frac{25}{4}} = 0.78513_6$  zeigte.

$$A = 6.13 \quad C = 9.88 \quad a = 0.1000 \quad c = 0.1614$$

$t$	$A-X$	$10^4 k$
0.4	6.12	—
6.65	5.22	104
21.4	3.65	105
30.95	3.03	99
46.1	2.22	96
71.3	1.32	94

$$10^4 k_m = 98 \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 605 \quad \text{daraus } w_m \text{ ber.} = 0.025, \quad w_m \text{ gef.} = 0.030 \text{ für } w_0 = 0$$

Tabelle 91.

$$A = 6.44 \quad C = 9.87 \quad a = 0.1052 \quad c = 0.1612$$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.2	6.41	—	—	—
43.6	5.06	5.09	240	235
91.5	3.97	4.03	230	223
139.6	3.05	3.13	233	225
164.1	2.78	2.88	222	213
211.8	2.21	2.34	220	208
236.3	1.96	2.10	219	206

$$10^5 k_m = 225 \quad 10^5 k_{km} = 215 \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 140 \quad \frac{10^4 k_{km}}{c_M} = 134 \quad c_M = 0.1605$$

$$w_m = 0.030 \quad 10^5 k_b = 212.5 \quad f_{\%} = +1.16 \quad v = 0.14$$

Tabelle 92.

$$A = 6.44 \quad C = 9.87 \quad a = 0.1052 \quad c = 0.1612$$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5k$	$10^5k_k$
0.2	6.44	—	—	—
43.6	5.11	5.14	231	225
91.5	4.00	4.06	226	219
139.7	3.05	3.13	232	223
164.1	2.76	2.86	224	215
211.6	2.22	2.35	219	207
236.1	1.91	2.05	224	211

$10^5k_m = 225 \quad 10^5k_{km} = 215 \quad \frac{10^4k_m}{c} = 140 \quad \frac{10^4k_{km}}{c_M} = 134 \quad c_M = 0.1605$   
 $w_m = 0.030 \quad 10^5k_b = 212.5 \quad f\% = 1.16 \quad v = 0.14$

Tabelle 93.

$$A = 6.44 \quad C = 19.97 \quad a = 0.1052 \quad c = 0.3262$$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5k$	$10^5k_k$
0.5	6.41	—	—	—
19.5	5.21	5.23	473	465
28.15	4.87	4.90	432	422
43.7	4.03	4.08	466	456
68.4	3.03	3.11	479	462
90.85	2.39	2.50	474	452
115.1	2.06	2.20	430	405

$10^5k_m = 459 \quad 10^5k_{km} = 441 \quad \frac{10^4k_m}{c} = 141 \quad \frac{10^4k_{km}}{c_M} = 136 \quad c_M = 0.3253$   
 $w_m = 0.028 \quad 10^5k_b = 434.0 \quad f\% = +1.59 \quad v = 0.19$

Tabelle 94.

$$A = 6.45 \quad C = 39.95 \quad a = 0.1053 \quad c = 0.6527$$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5k$	$10^5k_k$
0.7	6.37	—	—	—
18.8	4.49	4.53	836	815
27.8	3.79	3.86	830	801
43.25	2.68	2.78	881	845
50.75	2.26	2.38	897	853
67.8	1.50	1.66	934	869
68.15	1.57	1.73	900	838

$10^5k_m = 882 \quad 10^5k_{km} = 838 \quad \frac{10^4k_m}{c} = 135 \quad \frac{10^4k_{km}}{c_M} = 128.5 \quad c_M = 0.6518$   
 $w_m = 0.030 \quad 10^5k_b = 867 \quad f\% = -3.46 \quad v = 0.41$

Tabelle 95.

$$A = 5.68 \quad C = 39.90 \quad a = 0.0927 \quad c = 0.6520$$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5k$	$10^5k_k$
0.35	5.64	—	—	—
18.2	3.85	3.89	926	902
41.3	2.47	2.57	875	833
50.65	1.87	1.99	952	898
51.35	1.87	1.99	941	888
66.3	1.44	1.60	898	829

$10^5k_m = 918 \quad 10^5k_{km} = 867 \quad \frac{10^4k_m}{c} = 141 \quad \frac{10^4k_{km}}{c_M} = 133 \quad c_M = 0.6508$   
 $w_m = 0.029 \quad 10^5k_b = 867 \quad f\% = \pm 0 \quad v = 0$



2. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Äthylalkohol,  
Titrationen mit 0.8106 *n*-alkoholischer Natronlauge.

Tabelle 96.

$$A = 5.70 \quad C = 9.90 \quad a = 0.0931 \quad c = 0.1618$$

$t$	$A-X$	$10^6 k$
0.6	5.70	—
113.6	5.12	469
210.1	4.57	455
280.8	4.30	424
378.9	3.94	423
545.2	3.25	447
737.2	2.80	418

$$10^6 k_m = 434 \quad \frac{10^5 k_m}{c} = 268 \quad w_0 = 0.684 \quad w_m = 0.702$$

$$10^6 k_b = 434 \quad f\% = \pm 0 \quad v = 0$$

Tabelle 97.

$$A = 5.68 \quad C = 19.98 \quad a = 0.0928 \quad c = 0.3264$$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.5	5.71	—	—	—
50.3	4.95	4.96	119	117
113.5	4.01	4.03	133	131
187.0	3.39	3.42	120	118
256.8	2.87	2.91	116	113
305.1	2.44	2.48	120	118
378.4	2.20	2.25	109	106

$$10^5 k_m = 118 \quad 10^5 k_{km} = 115 \quad \frac{10^5 k_m}{c} = 361 \quad \frac{10^5 k_{km}}{c_M} = 354 \quad c_M = 0.3261$$

$$w_0 = 0.682 \quad w_m = 0.705 \quad 10^5 k_b = 110 \quad f\% = + 4.55 \quad v = 0.48$$

Tabelle 98.

$$A = 5.67 \quad C = 39.89 \quad a = 0.0927 \quad c = 0.6518$$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.6	5.63	—	—	—
18.5	4.70	4.72	442	432
51.0	3.46	3.51	421	409
72.3	3.05	3.12	373	359
90.75	2.40	2.49	411	394
138.1	1.62	1.75	394	370

$$10^5 k_m = 400 \quad 10^5 k_{km} = 383 \quad \frac{10^5 k_m}{c} = 613 \quad \frac{10^5 k_{km}}{c_M} = 588 \quad c_M = 0.6512$$

$$w_0 = 0.681 \quad w_m = 0.706 \quad 10^5 k_b = 383 \quad f\% = \pm 0 \quad v = 0$$

Tabelle 99.

$$A = 5.66 \quad C = 39.80 \quad a = 0.0925 \quad c = 0.6503$$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.55	5.67	—	—	—
50.95	4.46	4.48	203	199
90.7	4.00	4.03	166	163

(Zu Tabelle 99.)

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
115·1	3·70	3·74	161	156
161·8	2·80	2·85	189	184
162·0	2·86	2·91	183	178
211·1	2·40	2·47	177	171

$10^5 k_m = 177$     $10^5 k_{km} = 172·5$     $\frac{10^5 k_m}{c} = 273$     $\frac{10^5 k_{km}}{c_M} = 265$     $c_M = 0·6500$   
 $w_0 = 1·374$     $w_m = 1·395$     $10^5 k_b = 172·2$     $f\% = +0·17$     $v = 0·02$

Tabelle 100.

$A = 5.68$	$C = 19.97$
$a = 0.0928$	$c = 0.3263$
$t$	$A-X \qquad 10^6 k$
0.4	5.72      —
113.5	4.86      597
209.9	4.25      600
280.4	3.95      563
378.4	3.54      543
545.0	2.87      544
736.9	2.40      510

$10^6 k_m = 541$ 
 $\frac{10^5 k_m}{c} = 166$

$w_0 = 1.378$ 
 $w_m = 1.399$

$10^6 k_b = 541.3$ 
 $f\% = -0.06$

$v = 0.006$

Tabelle 101.

$A = 5\cdot68$	$C = 9\cdot87$	
$a = 0\cdot0928$	$c = 0\cdot1613$	
$t$	$A-X$	$10^6k$
0·3	5·67	—
281·0	4·96	209
449·2	4·63	197
737·4	4·02	204
977·1	3·53	213
1121·1	3·38	201

$10^6k_m = 205$ 
 $\frac{10^5k_m}{c} = 127$

$w_0 = 1\cdot378$ 
 $w_m = 1\cdot394$

$10^6k_b = 204$ 
 $f\% = 0\cdot5$

$v = 0\cdot05$

## C. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

Werden die  $k_m/c$  der Versuchsreihen mit ungefähr gleichem Wassergehalte nach steigender Salzsäurekonzentrationen geordnet, so erhält man:

## 1. Versuche in Glyzerin.

## a) Normale Buttersäure.

$w_0 = 0$					
Tabelle Nr.	7	6	5	4	Mittelw.
$c$	0·04192	0·0849	0·1684	0·3207	—
$w_m$	0·0335	0·026	0·031	0·027	0·029
$k_m/c$	2·00	2·07	2·06	2·06	2·05

$w_0 = 0·7$					
Tabelle Nr.	11	10	9	8	Mittelw.
$c$	0·0416	0·0827	0·1649	0·3313	—
$w_m$	0·690	0·680	0·681	0·705	0·689
$k_m/c$	1·05	1·09	1·09	1·11	1·08

$w_0 = 1·3$					
Tabelle Nr.	15	14	13	12	Mittelw.
$c$	0·0410	0·0823	0·1655	0·3272	—
$w_m$	1·334	1·346	1·334	1·337	1·338
$k_m/c$	0·797	0·794	0·790	0·794	0·794

## b) Isobuttersäure.

$w_0 = 0$

Tabelle Nr.	20	21	19	18	17	16	Mittelw.
<i>c</i>	0·0822	0·0843	0·1677	0·1659	0·3039	0·3361	—
<i>w<sub>m</sub></i>	0·035	0·031	0·025	0·038	0·032	0·038	0·033
<i>k<sub>m</sub>/c</i>	1·65	1·65	1·66	1·66	1·68	1·64	1·66

$w_0 = 0·7$

Tabelle Nr.	25	24	23	22	Mittelw.
<i>c</i>	0·08335	0·1669	0·1693	0·2653	—
<i>w<sub>m</sub></i>	0·693	0·697	0·724	0·711	0·706
<i>k<sub>m</sub>/c</i>	0·827	0·832	0·825	0·832	0·829

$w_0 = 1·3$

Tabelle Nr.	29	27	28	26	Mittelw.
<i>c</i>	0·0820	0·1621	0·1925	0·3165	—
<i>w<sub>m</sub></i>	1·329	1·397	1·396	1·343	1·366
<i>k<sub>m</sub>/c</i>	0·660	0·654	0·665	0·669	0·662

## c) Hydrozimsäure.

$w_0 = 0$

Tabelle Nr.	34	35	32	33	30	31	Mittelw.
<i>c</i>	0·0832	0·0836	0·1654	0·1667	0·3322	0·3329	—
<i>w<sub>m</sub></i>	0·023	0·030	0·025	0·032	0·030	0·027	0·028
<i>k<sub>m</sub>/c</i>	2·03	2·00	2·01	2·03	2·05	2·05	2·03

$w_0 = 0·7$

Tabelle Nr.	41	40	39	38	36	37	Mittelw.
<i>c</i>	0·0821	0·0833	0·1628	0·1650	0·3294	0·3305	—
<i>w<sub>m</sub></i>	0·625	0·724	0·710	0·696	0·688	0·680	0·687
<i>k<sub>m</sub>/c</i>	1·04	1·01	1·03	0·982	1·11	1·11	1·05

$w_0 = 1·3$

Tabelle Nr.	47	46	44	45	43	42	Mittelw.
<i>c</i>	0·0814	0·0916	0·1590	0·1629	0·3249	0·3263	—
<i>w<sub>m</sub></i>	1·362	1·336	1·330	1·339	1·339	1·302	1·335
<i>k<sub>m</sub>/c</i>	0·797	0·786	0·811	0·793	0·797	0·818	0·800

## d) 2,4-Dinitrobenzoesäure.

$w_0 = 0$

Tabelle Nr.	63	62	64	65	66	67	Mittelw.
<i>c<sub>M</sub></i>	0·1753	0·1783	0·3291	0·3308	0·5543	0·5921	—
<i>w<sub>m</sub></i>	0·010	0·014	0·009	0·011	0·009	0·007	0·010
$10^5 k_{km}/c_M$	119	117	118	117	117	118	118

$w_0 = 0·7$

Tabelle Nr.	68	69	70	71	Mittelw.
<i>c</i>	0·2210	0·3302	0·3333	0·6702	—
<i>w<sub>m</sub></i>	0·668	0·684	0·674	0·677	0·676
$10^6 k_{km}/c_M$	552	521	546	556	544

$w_0 = 1·3$

Tabelle Nr.	72	73	74	75	Mittelw.
<i>c</i>	0·1758	0·33	0·3640	0·5928	—
<i>w<sub>m</sub></i>	1·324	1·319	1·321	1·328	1·323
$10^6 k_{km}/c_M$	282	279	277	275	278



## e) 3,5-Dinitrobenzoesäure.

$$w_0 = 0$$

Tabelle Nr.	76	77	78	Mittelw.
$c_M$	0.1756	0.3447	0.5842	—
$w_m$	0.005	0.005	0.004	0.005
$10^4 k_{km}/c_M$	209	216	207	211

## 2. Versuche in Glykol.

## Hydrozimsäure.

$$w_0 = 0$$

Tabelle Nr.	52	53	51	50	49	48	Mittelw.
$c$	0.0844	0.0826	0.1623	0.1701	0.3393	0.3376	—
$w_m$	0.040	0.032	0.033	0.038	0.029	0.028	0.033
$k_m/c$	4.49	4.55	4.58	4.64	4.59	4.65	4.58

$$w_0 = 0.7$$

Tabelle Nr.	57	56	55	54	Mittelw.
$c$	0.0807	0.1625	0.1628	0.3089	—
$w_m$	0.695	0.691	0.698	0.702	0.696
$k_m/c$	2.11	2.16	2.18	2.25	2.18

$$w_0 = 1.3$$

Tabelle Nr.	61	60	59	58	Mittelw.
$c$	0.0812	0.1610	0.1610	0.3283	—
$w_m$	1.341	1.351	1.345	1.315	1.338
$k_m/c$	1.43	1.45	1.45	1.49	1.45

## 3. Versuche in Äthylalkohol.

## 3,5-Dinitrobenzoesäure.

 $\alpha$ ) Titrationen mit wässriger Lauge.

$$w_0 = 0$$

Tabelle Nr.	86	85	84	88
$c_M$	0.0724	0.1483	0.1484	0.1647
$w_m$	0.026	0.027	0.026	0.020
$10^4 k_{km}/c_M$	119	127	130	129

Tabelle Nr.	83	81	82	89
$c_M$	0.2974	0.5958	0.5960	0.6680
$w_m$	0.028	0.030	0.028	0.025
$10^4 k_{km}/c_M$	129	141	142	141

$$w_0 = 0.005^{27}$$

$c_M$	0.0840	0.1716	0.1717	0.1717	0.3446	0.6893	0.6893
$w_m$	0.028	0.033	0.032	0.039	0.032	0.033	0.033
$10^4 k_{km}/c_M$	118	119	126	134	133	154	159

<sup>27</sup> Die Versuchsreihen werden hier nicht mitgeteilt.

$$w_0 = 0.009^{28}$$

(Mit Rosolsäure titriert.)

$c_M$	0.1651	0.3307	0.6683
$w_m$	0.033	0.040	0.036
$10^4 k_{km}/c_M$	110	116	131

$$w_0 = 0.022^{28}$$

$c_M$	0.1722	0.1744	0.3456	0.3496	0.6932	0.6997
$w_m$	0.050	0.043	0.051	0.041	0.050	0.044
$10^4 k_{km}/c_M$	118	113	127	136	139	145

β) Titrationen mit alkoholischer Lauge.

$$w_0 = 0$$

Tabelle Nr.	91	92	93	95	96	Mittelw.
$c_M$	0.1605	0.1605	0.3253	0.6508	0.6518	—
$w_m$	0.030	0.030	0.028	0.029	0.030	0.029
$10^4 k_{km}/c_M$	134	134	136	133	128.5	133

$$w_0 = 0.681-0.684$$

Tabelle Nr.	96	97	98
$c_M$	0.1618 <sup>29</sup>	0.3261	0.6512
$w_m$	0.702	0.705	0.706
$10^4 k_{km}/c_M$	268 <sup>30</sup>	354	588

$$w_0 = 1.374-1.378$$

Tabelle Nr.	99	100	101
$c$	0.1613	0.3263	0.6500 <sup>31</sup>
$w_m$	1.394	1.399	1.395
$10^5 k_m/c$	127	166	265 <sup>32</sup>

Die hier untersuchten Säuren zeigen nicht nur in ursprünglich absolutem Glyzerin, sondern auch in solchem, das schon zu Versuchsbeginn 1.3 Mole Wasser im Liter enthielt, Proportionalität zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und den Salzsäurekonzentrationen.

Das gleiche gilt auch noch für die Veresterung der Hydrozimtsäure in Äthylenglykol zwischen  $1/12$  und  $1/3$  normaler Chlorwasserstoffkonzentration, während im gleichen Medium und im gleichen Konzentrationsgebiet Kurt Melkus<sup>33</sup> bei der normalen Buttersäure und Adolfine Schachner<sup>34</sup> bei der Isobuttersäure, der normalen und der Isovaleriansäure und der Kapronsäure eine ganz schwache, nicht die Grenzen der Meßgenauigkeit übersteigende Zunahme der  $k_m/c$  mit wachsender Salzsäurekonzentration bei  $w_m = 0.7$  und 1.3 beobachtet haben.

In wasserreicherem Äthylalkohol nimmt übereinstimmend mit dem seinerzeitigen Befunde und dem bei allen anderen bisher untersuchten Säuren die Veresterungsgeschwindigkeit der

<sup>28</sup> Die Versuchsreihen werden hier nicht mitgeteilt. <sup>29</sup>  $c$ . <sup>30</sup>  $10^5 k_{km}/c$ . <sup>31</sup>  $c_M$ . <sup>32</sup>  $10^5 k_{km}/c_M$ . <sup>33</sup> Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 9, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 9. <sup>34</sup> Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 23, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 191.

3,5-Dinitrobenzoesäure weit rascher zu als die Chlorwasserstoffkonzentration. Dies zeigt sich auch, natürlich in weit schwächerem Maße, bei allen Versuchen mit sehr wasserarmem Alkohol, bei denen ebenso wie bei den Versuchen aus dem Jahre 1907 und bei den von Udby ausgeführten mit wässerigen Laugen titriert wurde.

Dagegen sind in den Versuchsreihen mit sehr wasserarmem Alkohol, bei denen mit alkoholischer Lauge titriert wurde (Nr. 91—96), die Geschwindigkeitskonstanten der Chlorwasserstoffkonzentration proportional. Der Grund hierfür dürfte folgender sein: Beim Zufließen der wässerigen Lauge zum Reaktionsgemisch scheidet sich bei größerem Umsatz Ester aus, wie an dem Auftreten einer Emulsion bei Titration von solchen Proben zu erkennen ist. Der Ester schließt Chlorwasserstoff ein und bewirkt daher einen Minderverbrauch an Lauge und damit zu hohe  $k$ -Werte. Dies erkennt man aus den letzten Bestimmungen der Versuchsreihen der Tabellen 84—86, wo nach Zusatz von neutralem Alkohol bis zur klaren Lösung noch Barytlauge verbraucht wurde. Andererseits wird bei der Titration auch etwas Ester verseift, allerdings, wie schon seinerzeit<sup>35</sup> gezeigt werden konnte, nur in geringem Maße. Dies hat natürlich die entgegengesetzte Wirkung auf die Konstanten. Der letztere Fehler ist von der Konzentration der Salzsäure ziemlich unabhängig, denn da die Hauptmenge der Lauge stets rasch zugesetzt wurde, erforderte die Neutralisation bei  $\frac{1}{6} n$ -Chlorwasserstoff kaum mehr Zeit als bei  $\frac{2}{3} n$ . Dagegen wächst natürlich der erstere Fehler ungefähr proportional der Chlorwasserstoffkonzentration. Wenn nun bei  $c = \frac{2}{3}$  der erstere, bei  $c = \frac{1}{6}$  der letztere Fehler überwiegt und bei  $c = \frac{1}{3}$  sich beide Fehler ungefähr kompensieren, so ist es begreiflich, daß die Konstanten bei  $c = \frac{1}{6}$  und das Gesamtmittel der  $k_m/c$  bei allen drei Konzentrationen mit den bei der Titration mit alkoholischer Lauge gefundenen Werten annähernd übereinstimmen. Denn bei letzteren fällt der Einschlußfehler gänzlich weg und der Verseifungsfehler tritt stark zurück, da wegen des Ausbleibens einer Emulsion durch den sich auscheidenden Ester die Titrationsen viel weniger lang dauern als wenn man mit wässerigen Laugen arbeitet und auch das Medium ein anderes ist.

Es kommen somit die Konstanten jener Versuchsreihen, bei denen mit alkoholischer Lauge titriert wurde, den richtigen am nächsten, daher wurden nur sie zur Ableitung der Interpolationsformel benutzt.

Die nach letzterer berechneten Werte zeigen noch eine leidliche Übereinstimmung mit den im Jahre 1907 ausgeführten Versuchsreihen: nur in 4 Fällen sind die  $v$  größer als 1, davon nur in einem etwas größer als 2 (214).

<sup>35</sup> Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 116, 1907, S. 484.



#### D. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von den Konzentrationen des Wassers und der Salzsäure.

Die für die Gleichung für monomolekulare Reaktionen, Stunden, Brigg'sche Logarithmen und 25° geltenden Geschwindigkeitskoeffizienten lassen sich durch nachstehende Formeln als Funktionen der Wasser- ( $w$ ) — und der Salzsäurekonzentrationen darstellen:

Für die 3,5-Dinitrobenzoesäure in Äthylalkohol für  $w = 0.01-1.4$  und  $c = 0.16-0.7$ :

$$\frac{1}{k} = 19.1 + \frac{60.80}{c} + \frac{0.1216}{c^2} + \left( -687.5 + \frac{512.8}{c} - \frac{6.694}{c^2} \right) w + \left( 203.3 - \frac{47.42}{c} + \frac{20.59}{c^2} \right) w^2.$$

In Glyzerin für  $w = 0.01-1.3$  und  $c = 0.3$ , voraussichtlich aber auch für  $c = 0.16-0.7$ :

$$k = \frac{c}{47.29 + 20.04 w + 69.52 w^2}.$$

Die Koeffizienten der übrigen hier untersuchten Säuren lassen sich für  $w = 0.01-1.3$  durch Gleichungen von der Form

$$k = \frac{c}{\alpha + \beta w + \gamma w^3/2}$$

darstellen.

Die Werte für  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und die Grenzen für  $c$  gibt nachstehende Zusammenstellung.

Säure	Medium	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$c$
<i>n</i> -Butter-	Glyzerin	0.4638	0.8648	-0.2335	0.04 bis 0.33
Isobutter-	Glyzerin	0.5570	1.485	-0.6733	0.08 bis 0.33
Hydrozimt-	Glykol	0.2064	0.3661	-0.00442	0.08 bis 0.33
2,4-Dinitrobenzoe-	Glyzerin	846.1	-59.39	1858	0.18 bis 0.67

Die Koeffizienten für die Hydrozimtsäure in Glyzerin lassen sich durch die gleiche Formel wie die der normalen Buttersäure darstellen.

Wie die  $k_b$  zeigen, werden die gefundenen Konstanten durch obige Formeln gut wiedergegeben.

#### E. Vergleich der Veresterungsgeschwindigkeiten in Äthylalkohol, Glykol und Glyzerin.

Nachstehend sind für die *n*-Buttersäure, die Hydrozimtsäure, die 2,4- und die 3,5-Dinitrobenzoesäuren die monomolekularen Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten für Brigg'sche Logarithmen, Stunden und 25° in Äthylalkohol, Glykol und Glyzerin für einige Chlorwasserstoff- und Wasserkonzentrationen berechnet.

Die Indizes  $a$ ,  $g$  und  $\gamma$  beziehen sich auf Alkohol, Glyzerin und Glykol.

In der Prozentkolonne sind die Konstanten in Prozenten der für die gleiche Chlorwasserstoffkonzentration bei einem mittleren Wassergehalt von 0.030 Molen pro Liter errechneten angegeben.

In den Rubriken  $v_a$  und  $v_g$  sind die Konstanten der betreffenden Säuren in Vielfachen der Konstanten der Benzoesäure für gleiche Salzsäure- und Wasserkonzentration angeführt. Zur Berechnung der  $v_g$  wurden aus noch nicht veröffentlichten Versuchen, die Frau Paula Ulicny auf Veranlassung des einen von uns über die Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure mit glyzerinischer Salzsäure angestellt hat, die zwischen den Grenzen  $c = 0.14-0.7$  und  $w = 0.01-1.8$  geltende Formel

$$\frac{1}{k} = \frac{23.43}{c} + \left( \frac{56.66}{c} - 38.13 \right) w$$

abgeleitet. Sie zeigt, daß bei der Benzoesäure in wasserreicherem Glyzerin die Veresterungsgeschwindigkeit rascher als die Salzsäurekonzentration zunimmt.

	$w_m$	$c$	Alkohol		Glykol <sup>36</sup>		Glyzerin		$\frac{k_a}{k_\gamma}$	$\frac{k_\gamma}{k_g}$
			$k \cdot 10^3$	$\%$	$k \cdot 10^3$	$\%$	$k \cdot 10^3$	$\%$	$\frac{k_a}{k_\gamma}$	$\frac{k_\gamma}{k_g}$
<i>n</i> -Buttersäure	0.030	$\frac{1}{6}$	1050	100	770	100	341	100	1.36	2.26
	0.065	$\frac{1}{6}$	879	83.7	725	94.2	316	92.7	1.21	2.30
	0.733	$\frac{1}{6}$	205	19.5	396	51.5	175	51.3	0.518	2.26
		$\frac{1}{3}$	—	—	825	54.2	350			
	1.346	$\frac{1}{6}$	(120) <sup>37</sup>	(11.4) <sup>37</sup>	280	36.3	132	38.7	0.429	2.12
		$\frac{1}{3}$	—	—	589	38.7	264			
Hydrozimt-säure	0.030	$\frac{1}{6}$	1215	100	766	100	341	100	1.59	2.25
	0.065	$\frac{1}{6}$	1047	86.2	724	94.5	316	92.7	1.45	2.29
	0.733	$\frac{1}{6}$	261	21.5	353	46.1	175	51.3	0.739	2.02
		$\frac{1}{3}$	672	—	707	—	350	—	0.951	2.02
	1.346	$\frac{1}{6}$	118	9.7	241	31.5	132	38.7	0.490	1.82
		$\frac{1}{3}$	307	—	482	—	264	—	0.637	1.83
	$w_m$	$c$	Alkohol		Glyzerin		$v_a$	$v_g$	$\frac{k_a}{k_g}$	
			$10^3 k$	$\%$	$10^3 k$	$\%$			$\frac{k_a}{k_g}$	
2,4-Dinitro-benzoesäure	0.030	$\frac{1}{6}$	—		0.195	100	—	0.0292	0.873	
	0.065	$\frac{1}{6}$	0.167		0.191	98.8	0.019	0.0306		
	0.733	$\frac{1}{6}$			0.0847	43.4		0.0306	0.0283	
		$\frac{1}{3}$			0.169			0.0236		
		$\frac{2}{3}$			0.339			0.0249		
	1.346	$\frac{1}{6}$			0.0455	23.3		0.0225	0.0179	
		$\frac{2}{3}$			0.0910			0.0179		

<sup>36</sup> Die Werte für *n*-Buttersäure in Glykol sind die von Adolfine Schachner ermittelten. Sie gelten bis zur Kaprylsäure (einschließlich). Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 23, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 191. <sup>37</sup> Wie bereits Rec. trav. Chim. 43, S. 518, Ann. 8, erwähnt, sind diese Werte sehr unsicher, da sie stark extrapoliert sind.

	$w_m$	$c$	Alkohol		Glyzerin		$v_a$	$v_g$	$\frac{k_a}{k_g}$
			$10^3k$	$\%$	$10^3k$	$\%$			
3,5-Dinitro- benzoesäure	0.030	$\frac{1}{6}$	2.20	100	3.48	100	0.207	0.521	0.631
	0.065	$\frac{1}{6}$	1.88	85.8	3.41	98.1	0.214	0.546	0.553
	0.733	$\frac{1}{6}$	0.431	19.7	[1.68] <sup>38</sup>	48.3	0.300	[0.608] <sup>38</sup>	0.257
		$\frac{1}{3}$	1.09	24.8			0.271	0.560	0.326
		$\frac{2}{3}$	3.92	44.2			0.347	[0.467] <sup>38</sup>	0.584
		$\frac{1}{6}$	0.224	10.2			0.354	[0.455] <sup>38</sup>	0.268
	1.346	$\frac{1}{3}$	0.583	13.2	[0.833] <sup>38</sup>	24.0	0.335	0.413	0.350
		$\frac{2}{3}$	1.91	21.6			0.355	[0.327] <sup>38</sup>	0.574

Wie schon erwähnt, lassen sich für die Veresterung mit glyzerinischer Salzsäure die Konstanten der Hydrozimtsäure durch die gleiche Formel darstellen wie die der normalen Buttersäure. Aus der Zusammenstellung erkennt man nun, daß auch die Veresterungskonstanten bei Verwendung von äthylenglykolischer Salzsäure wenigstens bei geringem Wassergehalte für beide Säuren praktisch gleich sind. Dagegen ist die verzögernde Wirkung des Wassers bei der Hydrozimtsäure größer als bei der normalen Buttersäure und den höheren normalen Fettsäuren bis einschließlich zur Kaprylsäure. Daß sich der Einfluß der Phenylgruppe in diesem Sinne auswirkt, ist wohl verständlich, da der verzögernde Einfluß der Wassers in allen untersuchten Medien bei Benützung von Salzsäure als Katalysator bei den untersuchten aromatischen Säuren immer stärker als bei den aliphatischen hervortritt.

Während die normale Buttersäure und die Isobuttersäure und die Hydrozimtsäure ebenso wie die meisten anderen bisher untersuchten Säuren bei sehr geringem Wassergehalt mit äthylalkoholischer Salzsäure entschieden rascher verestert werden als mit äthylenglykolischer oder gar mit glyzerinischer und erst bei größeren Wasserkonzentrationen langsamer, werden die 3,5- und die 2,4-Dinitrobenzoesäuren schon bei 0.03 Molen Wasser pro Liter mit glyzerinischer Salzsäure rascher verestert als mit äthylalkoholischer, ähnlich wie dies kürzlich z. B. für die Brombenzoesäuren<sup>39</sup> gefunden worden ist.

Die Konstanten der Isobuttersäure betragen in Glyzerin rund 82% von denen der normalen Buttersäure, in Äthylenglykol dagegen nur 70%<sup>40</sup>, in Äthylalkohol sogar nur 55%<sup>41</sup>. Dies bestätigt die schon von Goldschmidt und Thuesen<sup>42</sup> gemachte Beobachtung, daß bei der Veresterung mit Chlorwasserstoff als Katalysator die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Säuren bei verschiedenen Alkoholen in einem verschiedenen Verhältnis zueinander stehen können.

Im Gegensatz zum Verhalten in Glyzerin und Glykol ver-

<sup>38</sup> Die Zahlen sind eingeklammert, weil die Formel für die Veresterungsgeschwindigkeit der 3,5-Dinitrobenzoesäure in Glyzerin für diese Chlorwasserstoffkonzentrationen extrapoliert ist. <sup>39</sup> Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 260, bzw. Sitzb. Ak. Wien (II b) 138, 1929, S. 396. <sup>40</sup> A. Kailan und A. Schachner, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 23, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 191. <sup>41</sup> H. Goldschmidt, Z. Elektroch. 17, 1911, S. 684, nach Messungen von J. Andersen. <sup>42</sup> Z. physikal. Chem. 87, 1913, S. 30.



estert die Hydrozimtsäure in Äthylalkohol um etwa 20% rascher als die normale Buttersäure. Dies war zu erwarten, da auch die Phenyllessigsäure<sup>43</sup> in diesem Medium um rund 20% höhere Geschwindigkeitskonstanten hat als die letztere Säure.

Im Glyzerin beträgt für  $c = \frac{1}{6}$ ,  $w = 0.065$  für die 2,4- bzw. 3,5-Dinitrobenzoesäure  $v_{g2,4} = 0.0306$ , bzw.  $v_{g3,5} = 0.546$ , für die *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzoesäure war  $v_{go} = 0.0612$ ,  $v_{gm} = 0.567$  und  $v_{gp} = 0.719$ <sup>43</sup>. Es ist also  $v_{go} \cdot v_{gp} = 0.0441$ ,  $(v_{gm})^2 = 0.321$  und daher bei der 2,4-Dinitrobenzoesäure die Veresterungsgeschwindigkeit kleiner als die aus dem Faktorenprodukte berechnete, bei der 3,5-Dinitrobenzoesäure dagegen viel größer.

Während bei der Veresterung mit alkoholischer Salzsäure, wie seinerzeit<sup>44</sup> gezeigt werden konnte, sowohl bei der 2,4- als auch bei der 3,5-Dinitrobenzoesäure die zweite Nitrogruppe stärker verzögernd wirkt als die erste, trifft dies somit bei der Veresterung mit glyzerinischer Salzsäure nur bei der 2,4-Dinitrobenzoesäure zu, bei der 3,5-Dinitrobenzoesäure wirkt dagegen die zweite Nitrogruppe bedeutend schwächer verzögernd als die erste.

#### F. Zusammenfassung.

Es werden die Veresterungsgeschwindigkeiten der *n*- und der *i*-Buttersäure, der Hydrozimtsäure und der 2,4- und 3,5-Dinitrobenzoesäuren in glyzerinischer, der Hydrozimtsäure auch in glykolischer und der 3,5-Dinitrobenzoesäure auch in äthylalkoholischer Salzsäure bei 25° gemessen und ihre nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechneten Geschwindigkeitskonstanten innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit in Glyzerin und Glykol im ganzen untersuchten Gebiete, in Äthylalkohol aber nur bei sehr kleinen Wasserkonzentrationen proportional der Salzsäurekonzentration gefunden. Sie werden durch Intrapolationsformeln als Funktionen der letzteren und des Wassergehaltes dargestellt.

Die Konstanten der *n*-Buttersäure sind innerhalb der Versuchsfehlergrenzen in wasserarmem und wasserreicherem Glyzerin und in wasserarmem Glykol gleich denen der Hydrozimtsäure. In Äthylalkohol verestert die Hydrozimtsäure rascher, in wasserreicherem Glykol langsamer als die *n*-Buttersäure.

Unter den Versuchsbedingungen findet so weitgehende Veresterung statt, daß die Wiederverseifung vernachlässigt werden kann.

Ein Versuch mit normaler Valeriansäure bestätigt die Vermutung, daß auch den übrigen gesättigten normalen Fettsäuren die nämlichen Konstanten zukommen dürften wie dieser Säure und der normalen Buttersäure.

<sup>43</sup> Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 518, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 518: die  $v_g$  sind mit der hier für die Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure in Glyzerin mitgeteilten Formel umgerechnet. <sup>44</sup> Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 116, 1907, S. 486.

# Die Beweglichkeit einiger eisenhaltiger Ionen

(I. Mitteilung)

## Vergleich einfacher und komplexer Eisensalze

Von

Franz Hölzl

Nach Versuchen mit Rosa Kügerl und Karl Rokitsansky

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Jänner 1930)

### 1. Einleitung.

Der Satz von Stokes über die Proportionalität zwischen dem Radius eines Teilchens und seiner inneren Reibung in einer viskosen Flüssigkeit setzt kugelförmige Gebilde voraus. Seine Anwendung auf Elektrolyte in wässriger Lösung bestimmt die Beweglichkeit als Funktion des Halbmessers der auftretenden Ionen. Die experimentelle Auswertung dieser Regel läßt in diesem Fall häufig Anomalitäten beobachten, die bereits wiederholt als Hydratationserscheinungen gedeutet wurden<sup>1, 2</sup>.

Für die im folgenden behandelten einfachen und komplexen Ionen kann eine angenäherte Gültigkeit der Stokes'schen Formel mit Recht angenommen werden, denn es werden nicht lange kettenförmige Gebilde (etwa der organisch-aliphatischen Reihe) sondern atomare oder komplexe Metallionen der Koordinationszahl Sechs besprochen, die infolge des elementaren Baues oder der Oktaederanordnung der Liganden sich der Kugelgestalt bereits einigermaßen und durch Herausbildung von Wasserhüllen noch weitergehend nähern.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit Ionen des zwei- und des dreiwertigen Eisens. Dieses liegt als einfaches Kation oder in einigen komplexen Kationen und Anionen als Zentralatom vor. Von den Verbindungen höherer Ordnung wurden solche mit sechs gleichartigen und solche mit untereinander verschiedenen Liganden in den Bereich der Betrachtung gezogen.

Es wurde das Leitvermögen dieser Eisensalze in wässrigen Lösungen verschiedener Konzentration bei 25° C gemessen oder soweit überstimmende Angaben bereits vorlagen, die entsprechenden Zahlen aus den früheren Arbeiten übernommen.

<sup>1</sup> M. Born, Z. Elektroch. 36, 1920, S. 401. <sup>2</sup> H. Ulich, Fortschr. Chem., Phys. 18, Heft 10 (1926) u. a. m.

Aus diesen Werten wurde die Grenzleitfähigkeit  $\lambda_{\infty}$  mit Hilfe einer von P. Walden<sup>3</sup> vorgeschlagenen und viel verwendeten Näherungsformel

$$\lambda_{\infty} = \lambda_r \left( 1 + \frac{n_1 n_2 0.692}{v^{\frac{1}{2}}} \right)$$

ermittelt, in welcher  $v$  die entsprechende Verdünnung und  $n_1$  und  $n_2$  die Wertigkeiten der beteiligten Ionen bedeuten. Nach P. Walden erlaubt diese Formel eine rasche Angabe der  $\lambda_{\infty}$ -Werte in guter Annäherung.

Zur Mittelbildung wurden fast ausschließlich nur die aus den Messungen in den Verdünnungen  $v = 32$  bis 1024 errechneten  $\lambda_{\infty}$ -Werte verwendet.

Aus der Grenzleitfähigkeit wurden die Beweglichkeiten der eisenhaltigen Ionen unter Einsatz der Beweglichkeit des zweiten am Aufbau des Salzes beteiligten Ions berechnet.

Die resultierenden Beweglichkeiten der eisenführenden Ionen wurden auf Äquivalente bezogen und miteinander verglichen. Fürs erste wurden die konduktometrischen Beobachtungen an Ionen, die zwar chemisch gleich gebaut sind, aber verschiedene elektrische Ladungen tragen, auf ihre Ionenradien zurückgeleitet und deren Ausmaße als wesentlich durch Hydratationserscheinungen mitbestimmt angenommen. Ferner läßt sich der Einfluß der Substitution einer Zyano- durch eine Nitrosogruppe in einer deutlichen Verringerung der Beweglichkeit erkennen, was wohl als Erhöhung der Hydratations-tendenz gedeutet werden darf. Außerdem zeigt sich, daß die Reibung der einfachen Ionen im Lösungsmittel größer als die der komplexen mit der Koordinationszahl Sechs ist, so daß auf Grund des Satzes von Stokes für diese trotz des komplizierteren Aufbaues ein kleinerer Ionenradius als für die Atomionen angenommen werden muß.

## 2. Eisen im Kation.

Die von Bredig gemessenen und von R. Lorenz<sup>4</sup> umgerechneten Leitfähigkeitswerte der nicht komplexen Ferro-salze ergeben für das Ferroion eine Beweglichkeit von  $l_{Fe^{++}} = 53.5$  rez. Ohm. Dieser Wert stimmt gut mit der aus den Messungen von S. Zimmermann<sup>5</sup> resultierenden Zahl von  $l_{Fe^{++}} \sim 55$  rez. Ohm überein. Deshalb wurde für die folgenden Vergleichszwecke die Beweglichkeit von  $\frac{1}{2} Fe^{++}$  bei 25° mit

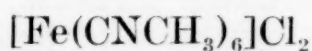
$$\underline{l_{Fe^{++}} = 54 \text{ rez. Ohm}}$$

angenommen.

<sup>3</sup> P. Walden, Leitvermögen der Lösungen III. Teil, 1924, S. 37. <sup>4</sup> R. Lorenz, Z. anorg. Chem. 96, 1916, S. 231. <sup>5</sup> S. Zimmermann, Monatsh. Chem. 26, 1905, S. 1277, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 114, 1905, S. 1277.

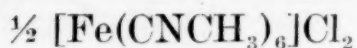


Als Vertreter eines komplexen Kations mit zweiwertigem Eisen als Zentralatom und untereinander gleichen Begleitern wurde Hexamethylisonitrilferrochlorid in wässriger Lösung gemessen. Das Salz wurde aus dem Rohprodukte der Methylierung, das bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf Ferrozyankalium entsteht und neben methylschwefelsauren hauptsächlich schwefelsaure Verbindungen der Hexamethylisonitrilferrobase enthält<sup>6</sup>, durch Verseifung des Methylsulfations mit Salzsäure am Wasserbad unter gleichzeitiger Zugabe von Bariumchlorid gewonnen<sup>7</sup>. Aus dem trockenen Eindampfrückstand wurde das Salz mit Methylalkohol ausgezogen, aus Methylalkohol und schließlich aus Wasser umkristallisiert, getrocknet und wasserfrei eingewogen. Für die Verbindung, die zwei durch Silberion sofort fällbare Chlorionen enthält, wurde die Formel



angenommen. Ihre Bruttozusammensetzung ist an anderer Stelle analytisch bewiesen worden<sup>8</sup>.

Die Leitfähigkeitsmessungen<sup>9</sup> ergaben bei 25° C für



in den Verdünnungen

$v = 16$	32	64	128	256	512	1024
$\alpha = 7.84$	4.23	2.24	1.18	0.608	0.313	0.158
$\lambda = 125.4$	135.4	143.4	151.0	155.6	160.3	161.8
$\lambda_\infty = -$	168.4	168.4	169.4	169.0	169.0	168.8

Im Mittel  $\lambda_\infty = 169$ .

Die Ermittlung der Differenz  $\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 161.8 - 135.4 = 26.4$  spricht für die Zweiwertigkeit des Kations und für die aufgestellte Formel  $[\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_6]\text{Cl}_2$ .

Die Beweglichkeit des Kations  $\frac{1}{2} [\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_6]^{++}$  ergibt sich für äußerste Verdünnung unter Einsatz der Zahl von R. Lorenz<sup>10</sup> für  $l_{\text{Cl}^-} = 76.6$  zu

$$l_{\text{Kat.}} = 169 - 76.6 = 92, \dots$$

Der Vergleich dieser Zahl mit der Beweglichkeit des nicht komplexen Kations  $\frac{1}{2} \text{Fe}^{++}$ , die nach den vorliegenden Messungen zu 54 angenommen wurde, zeigt, daß das einfache Ferroion langsamer wandert als das mit sechs Isonitrilgruppen beschwerte Kation  $[\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_6]^{++}$ .

Nach der Stokes'schen Formel verhält sich der Radius des einfachen Ferroions zu dem des komplexen Kations, dessen

<sup>6</sup> E. G. Hartley, Journ. Chem. Soc. London 97, S. 1066. <sup>7</sup> F. Hölzl, Monath. Chem. 48, 1927, S. 75, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 75. <sup>8</sup> E. G. Hartley sowie F. Hölzl, l. c. <sup>9</sup> Nach Versuchen mit R. Kügerl. <sup>10</sup> R. Lorenz und Michael, 1921

Zentralatom Eisen (2) sechs Neutralteile (Isonitrilmoleküle) im Koordinationsraum umlagern, nahezu wie 2:1 (genauer wie 9.2:5.4). Vom Standpunkt der Solvationstheorie ist mithin dem einfachen Ion ( $\text{Fe}^{++}$ ), dessen elektrostatische Kräfte gegen das Solvens Wasser nicht durch koordinativ gebundene neutrale Liganden abgeschirmt werden, eine erhöhte Hydratation zuzuerkennen.

Die Äquivalentbeweglichkeit des Ferriions  $\frac{1}{3}\text{Fe}^{+++}$  errechnet sich aus den Messungen mit Eisenchloridlösungen von N. Bjerrum<sup>11</sup> bei 25° C für  $\frac{1}{3}\text{Fe}^{+++}$  zu

$$l_{\text{Fe}^{+++}} = 145 - 76.6 = 68, \dots$$

Der Radius dieses Ions bleibt gegen den des Ferroions scheinbar im Verhältnis von 54:68 zurück. Allerdings ist hier neben der Hydratation auch die Änderung des Ionenradius durch die Vergrößerung der elektrischen Aufladung in Betracht zu ziehen.

Versuche, ein dem Hexamethylisonitrilferrochlorid analoges Ferrisalz herzustellen, scheiterten. Sie führten in Übereinstimmung mit den Angaben von E. G. Hartley<sup>12</sup> zu Produkten des zweiwertigen Eisens. Es wurde daher von einem Vergleich komplexer Ferro- und Ferriionen mit gleichartigen Neutralteilen im Koordinationsraum Abstand genommen.

### 3. Eisen im Anion.

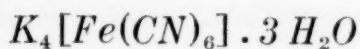
Zu den stabilsten Verbindungen höherer Ordnung des zwei und des dreiwertigen Eisens gehören dessen Zyanosalze mit der Koordinationszahl Sechs. Sie erlauben auf Grund ihrer geringen Zerfallstendenz typische Komplexverbindungen in den Vergleich mit einfachen Eisensalzen zu ziehen.

Deshalb wurde aus Leitfähigkeitsmessungen von Hexacyanoferro- und -ferrisalzen deren Grenzleitfähigkeit und aus dieser die Beweglichkeit der komplexen Ionen bestimmt. Die gewonnenen Zahlen bestätigen vielfach bereits vorliegende Messungen.

Neben diesen Vertretern komplexer Ionen mit vollkommen symmetrischem Bau wurde das gleichfalls stark komplexe Nitroprussidion in den Vergleich einbezogen. Es enthält neben den fünf untereinander gleichartigen Zyanresten eine Nitroso-Gruppe. Die Meßresultate lassen somit in diesem Falle den Einfluß der Substitution einer der sechs Zyanogruppen des Hexacyanoferrations durch einen andersartigen Liganden (NO-Gruppe) erkennen. Dieser Austausch der Begleiter des Zentralatoms ist mit einer Störung der Symmetrie verbunden.

<sup>11</sup> N. Bjerrum, Z. phys. Chem. 59, 1907, S. 530. <sup>12</sup> E. G. Hartley, Journ. chem. Soc. London 103, S. 1196.

Die Messungen stimmen, wie weiter unten angeführt wird, zum Teil mit älteren Angaben befriedigend überein und lassen auf eine Vergrößerung des scheinbaren Ionenradius (der Hydratation) durch die Einführung der NO-Gruppe schließen.



*Kaliumferrozyanid.*

Es wurde die Leitfähigkeit von  $\frac{1}{4} K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$  in den Verdünnungen  $v = 32$  bis 1024 bei 25° gemessen<sup>13</sup> und nach der Waldenschen Formel der Grenzwert ermittelt:

$v = 32$	64	128	256	512	1024
$\lambda = 117.0$	130.0	141.7	149.3	155.8	161.5
$\lambda_\infty = -$	174.8	176.2	175.8	175.0	175.5

*Im Mittel  $\lambda_\infty = 175.5$ .*

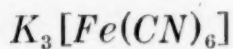
Bringt man von  $\lambda_\infty = 175.5$  den Durchschnittswert für  $l_{K^+} = 74.7$  in Abzug<sup>14</sup>, so verbleiben für die Beweglichkeit von  $\frac{1}{4} [Fe(CN)_6] =$

$$l_{An} = 100.8 \text{ rez. Ohm.}$$

Dieser Wert schließt sich am besten der Zahl an, die sich aus den konduktometrischen Untersuchungen der Natriumferrozyanidlösungen durch H. C. Jones und West<sup>15</sup> zu  $l_{An} = 151 - 50.7 = 100.3$  ermitteln läßt<sup>16</sup>.

Der Vergleich dieses Wertes mit der Beweglichkeit von  $\frac{1}{2} Fe^{++}$  besagt, daß unter Zugrundelegung der Stokeschen Formel dem komplexen Ferrozyanion in wässriger Lösung bei weitestgehender Verdünnung nur etwa der halbe scheinbare Durchmesser des Ferroions zukommt.

Auch das dreiwertige Eisen läßt ähnliche Verhältnisse erkennen, sobald man die Beweglichkeit des Ferriions der des Hexazyanoferriations gegenüberstellt:



*Kaliumferrizyanid.*

Die Messung des Leitvermögens<sup>17</sup> bei 25° ergab für  $\frac{1}{3} [Fe(CN)_6]K_3$  in den Verdünnungen

<sup>13</sup> Versuche mit R. Kügerl. <sup>14</sup> R. Lorenz, Z. anorg. Chem. 179, 1921; F. Meyer, Z. phys. Chem. 102, 1922, S. 387. <sup>15</sup> H. Jones und West, Am. Chem. J. 34, 1905, S. 357. <sup>16</sup> P. Walden, Leitvermögen der Lösungen. 1924, I. Teil, S. 338. <sup>17</sup> Versuche mit R. Kügerl.



$v = 16$	32	64	128	256	512	1024
$\lambda =$	129·7	138·4	146·6	153·5	158·6	163·6
$\lambda_{\infty} =$		174·8	171·0	173·0	173·0	174·2

Im Mittel  $\lambda_{\infty} = 173·6$  rez. Ohm.

Dieser Wert stimmt mit dem, der aus den Messungen von P. Walden<sup>18</sup> folgt, gut überein:  $\lambda_{\infty} = 173$ .

Die Beweglichkeit für  $\frac{1}{3} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$  errechnet sich zu

$$l_{\text{An}} = 97·3 \text{ rez. Ohm.}$$

Nach den Zahlen von N. Bjerrum<sup>19</sup> beträgt die Beweglichkeit von  $\frac{1}{3} \text{Fe}^{+++}$  68·4 rez. Ohm. Der scheinbare Ionenradius des elementaren Ferriions verhält sich zu dem des komplexen Hexazyanoferriions etwa wie 10 : 7 Ohm.

Wird als Ursache dieses Unterschiedes der (scheinbaren) Ionengrößen in wässriger Lösung in erster Linie ein verschiedener Hydratationsgrad angenommen, so zeigt das Beispiel von Ferro- und Ferriion in Gegenüberstellung zu den Anionen der Hexazyanoferro- und -ferrisalze, daß eine Umhüllung des Zentralatoms mit negativen Liganden gleichfalls eine Verringerung der Hydratation im Lösungszustand hervorruft.

Über die Nitroprusside liegen mehrere konduktometrische Arbeiten vor. Die eigenen Zahlen decken sich mit den Werten von P. Walden<sup>20</sup> befriedigend, weichen aber zum Teil beträchtlich von den Angaben von Burrow und Turner<sup>21</sup> ab.

Auf Grund von Literaturangaben lassen sich die Nitroprusside der Alkali- und Erdalkalimetalle durch Kochen von Nitroprussidzink mit den Laugen der angeführten Metalle gewinnen. Nach Hofmann<sup>22</sup> wird jedoch in alkalischer Lösung in der Wärme das dreiwertige Eisen leicht zu zweiwertigem reduziert und gleichzeitig die NO-Gruppe zu  $\text{NO}_2$  oxydiert.

Aus diesem Grund wurde zur Darstellung der verschiedenen Nitroprusside aus Nitroprussidnatrium ein Weg eingeschlagen, der über die freie Säure bzw. deren Diäthoxoniumsalz führt.

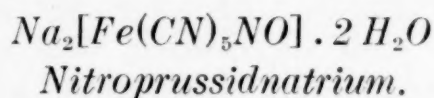
Versetzt man eine möglichst konzentrierte Lösung<sup>23</sup> von  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  mit ungefähr dem 1½fachen Volumen konzentrierter Salzsäure, so scheidet sich zuerst Natriumchlorid in größeren Mengen ab. Dieses wird abfiltriert und das Filtrat mit ziemlich viel Äther versetzt. Nach einigen Minuten beginnt beim Rühren das Diäthoxoniumsalz (Ätherat) auszufallen. Es

<sup>18</sup> P. Walden, Z. physikal. Chem. 1, 1887, S. 529. <sup>19</sup> N. Bjerrum, Z. physikal. Chem. 59, 1907, S. 350. <sup>20</sup> P. Walden, Z. anorg. Chem. 23, 1900, S. 375. <sup>21</sup> Burrow und Turner, Journ. chem. Soc. London 115, 1919, S. 1429. <sup>22</sup> Hofmann, Liebigs Ann. 312, 1900, S. 98. <sup>23</sup> Nach Versuchen mit K. Rokitsky.

scheidet sich als sehr voluminöser Niederschlag aus. Dieser wird abgenutscht, mit Äther wiederholt gewaschen und auf der Nutsche durch Durchsaugen von trockener Luft einigermaßen getrocknet. Dann wurde der Niederschlag in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung in der Kälte mit einer Aufschlammung von Bariumkarbonat versetzt. Unter kräftiger Kohlensäureentwicklung findet der Austausch von Diäthoxonium- gegen Bariumion statt.

Nach dem Abfiltrieren vom überschüssigen Karbonat wurde die schön rote Lösung bei niedriger Temperatur (etwa 5°) im Exsikkator zur Kristallisation gebracht. Das Bariumsalz scheidet sich in prachtvollen, bis 1½ cm großen, tiefroten Kristallen aus, die sechs Kristallwasser enthalten. Sie verwittern äußerst leicht und wurden deshalb in einem mit Wasser beschickten Exsikkator aufgehoben.

Aus Nitroprussidbarium wurden durch doppelten Umsatz mit den äquivalenten Mengen der verschiedenen Metallsulfate und folgende Kristallisation die anderen Nitroprusside aus dem Filtrate gewonnen.



Die Messung des Leitvermögens bei 25° C ergab für ½ Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] · 2 H<sub>2</sub>O in den Verdünnungen

$v = 16$	32	64	128	256	512	1024	2048
$\lambda^{24} = 89.9$	98.0	103.3	108.4	111.9	114.8	116.3	119.0
$\lambda_{\infty}^{24} = -$	—	121.1	121.4	121.6	122.0	121.5	122.1
$\lambda^{25} = 91.1$	96.6	101	105	109	112	115	119
$\lambda_{\infty}^{25} = 123$	120	119	118	119	118	120	123

*Im Mittel* <sup>24</sup>  $\lambda_{\infty} = 121.6$  rez. Ohm,

" " <sup>25</sup>  $\lambda_{\infty} = 121$  " "

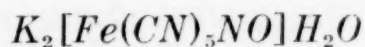
Die Beweglichkeit des Anions ergibt sich hieraus unter Benützung des von P. Walden<sup>26</sup> angeführten Wertes für  $l_{\text{Na}^+} = 50.7$  zu

$$l_{\text{An}} = 70.9 \text{ rez. Ohm bzw. zu}$$

$$l_{\text{An}} = 70.3 \text{ " "}$$

oder im Mittel zu

$$\underline{l_{\text{An}} = 70.6 \text{ rez. Ohm.}}$$



*Nitroprussidkalium.*

Die Messungen für ½ K<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] bei 25° C ergaben in den Verdünnungen

<sup>24</sup> Nach Versuchen mit R. Kügerl. <sup>25</sup> Nach Versuchen mit K. Rokitsansky  
<sup>26</sup> P. Walden, Z. anorg. Chem. 23, S. 375.

$v = 16$	32	64	128	256	512	1024	2048
$\lambda^{24} = 109.0$	119.3	124.8	130.9	135.2	137.9	140.1	142.0
$\lambda_{\infty}^{24} = -$	—	146.0	145.4	145.7	146.2	146.4	146.1
$\lambda^{25} = 113$	120	125	130	134	138	141	—
$\lambda_{\infty}^{25} = -$	—	146	145	145	146	147	—

Im Mittel  $^{24} \lambda_{\infty} = 146.0$  rez. Ohm,

„ „  $^{25} \lambda_{\infty} = 146..$  „ „

Die Beweglichkeit des Anions  $\frac{1}{2} [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{--}$  ergibt sich hieraus unter Benützung des Durchschnittswertes  $^{14} l_{\text{K}} = 74.7$  zu

$$\underline{l_{\text{An}} = 71.. \text{ rez. Ohm.}}$$

Diese Werte stimmen gut mit den Meßresultaten von P. Walden <sup>26</sup> überein, die für  $\frac{1}{2} [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{--}$  (aus dem Na-Salz) eine Beweglichkeit von  $l_{\text{An}} = 70.3$  rez. Ohm ergeben. Für die folgenden Vergleichszwecke wird der sich aus dem sehr schön kristallisierten Natriumsalz ergebende Wert  $l_{\text{An}} = 70.6$  rez. Ohm verwendet, da das Kaliumsalz bedeutend schwieriger in so schön krisallisierter Form zu erhalten ist.

Erwähnt sei an dieser Stelle, daß die Messungen der Nitroprusside von G. T. Burrow und E. E. Turner <sup>21</sup>, wie P. Walden <sup>27</sup> anführt, Widersprüche enthalten. Im Gegensatz zu deren abweichenden Angaben über das Nitroprussidkalium fügen sich die eigenen Messungen der Lösungen dieses Salzes normal in die übrigen Werte ein, so daß zwischen den einzelnen hier untersuchten Nitroprussiden kein Konstitutionsunterschied besteht. Inwieweit das auch auf die anderen Salze der Nitroprussidwasserstoffsäure zutrifft, ist Gegenstand einer bereits in Angriff genommenen Untersuchung, von der später mitgeteilt werden soll.

Durch die Substitution eines koordinierten Zyanrestes durch die Nitrosogruppe hat die Beweglichkeit des Ions eine bedeutende Verringerung erfahren. Unter Zugrundelegung der Stokes'schen Formel hat demnach durch diesen Vorgang eine Vergrößerung des scheinbaren Ionenradius stattgefunden. Es verhält sich der Durchmesser des Hexazyanoferriations zu dem des durch einen Neutralteil ausgezeichneten Nitrosopentazyanoferriations etwa wie 1.0 : 1.4.

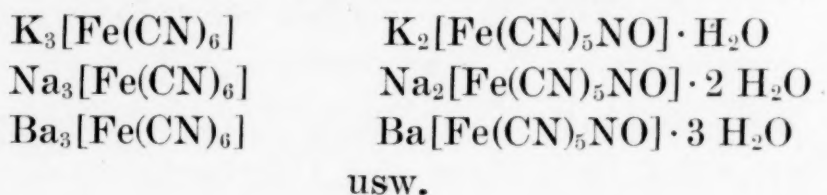
In diesem Falle ist es naheliegend, von einer Zunahme der Hydratation zu sprechen und hierfür entweder den weniger symmetrischen Bau des Nitroprussidions oder den ungesättigten Charakter der Nitrosogruppe oder aber auch beide Umstände als Ursache anzusehen. Darüber können nebst einer Sichtung

<sup>27</sup> P. Walden, Leitvermögender Lösungen, 1924, III. Teil, S. 205.



des vorhandenen Materials weitere Beobachtungen entscheiden, von denen demnächst berichtet wird.

An dieser Stelle sei nur noch angeführt, daß für eine erhöhte Hydratation des Nitroprussidions die Existenz einer Reihe kristallisierter Nitroprussidhydrate spricht, die unter Umständen beständig sind, unter welchen die entsprechenden Hexazyanoferrisalze nur wasserfrei existieren. Z. B.:



Die Erhöhung der Hydratationstendenz durch die Einführung des NO-Liganden bringt die Beweglichkeit des komplexen Ions sehr nahe an die des einfachen Ferriions heran. Immerhin fällt sie nicht ganz bis zum Werte des angeführten Elementarions ab, so daß stets noch von einer Schutzwirkung gegen maximale Hydratation durch Herausbildung einer Ligandenschale (Komplexionbildung) gesprochen werden kann.

#### 4. Theoretische Auswertung der Ergebnisse.

Die Ionen  $[Fe(CN)_6]^{=}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{--}$ ,  $[Fe(CNCH_3)_6]^{++}$ ,  $[Fe(CN)_5NO]^{--}$ ,  $Fe^{+++}$  und  $Fe^{++}$  zeigen in der angeführten Ordnung eine Abnahme der äquivalenten Beweglichkeit in wässriger Lösung.

Unter Annahme der Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes nehmen somit deren scheinbare Ionenradien in der gleichen Reihenfolge, u. zw. im Verhältnis von 100 : 103 : 109 : 142 : 147 : 187 zu.

In dieser Reihe fallen die sehr nahe beieinander liegenden Werte (100 bis 109) der drei vollkommen symmetrisch gebauten Komplexionen  $[Fe(CN)_6]^{=}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{--}$  und  $[Fe(CNCH_3)_6]^{++}$  auf. Diese sehr beständigen Ionen besitzen die größte Beweglichkeit und mithin den kleinsten scheinbaren Radius. Sie können daher nur in einem relativ geringen Grade hydratisiert sein.

Diese Beispiele zeigen, daß die Umhüllung des Zentralatoms durch fest gebundene, negativ geladene oder neutrale Liganden eine Abnahme der elektrostatisch anziehenden Wirkung des Ions auf die Moleküle des Solvens (Wasser) hervorruft. Als Ursache kann eine Abschirmung der elektrostatischen Kräfte durch die Neutralteile oder die Verringerung der Ladungsdichte, die mit der Vergrößerung des Ionvolumens durch Komplexbildung Hand in Hand geht, betrachtet werden.

Durch den Herantritt von Wassermolekülen an positive Elementarionen entstehen nach Werner komplexe Aquokationen. Die Voraussetzungen zu deren Bildung sind z. B. beim Lösen einfacher Eisensalze in Wasser gleichfalls gegeben. Da

dem Ferro- und dem Ferriion im Vergleich mit deren Ionen höherer Ordnung in diesem Lösungsmittel eine bedeutend geringere Äquivalentbeweglichkeit zukommt, muß auf ein größeres Volumen der einfachen Ferro- und Ferriionen und mithin auf eine erhöhte Hydratation geschlossen werden. Nach den Ausführungen des letzten Absatzes ist diese nur bei einer geringeren abschirmenden Wirkung der unmittelbar gebundenen Ligandenhülle möglich.

Hieraus kann geschlossen werden, daß den Aquoliganden eine abweichend geartete — lockerere — Bindung als anderen Begleitern des Zentralatoms zuzuschreiben ist. Durch die losere Bindung wird die Schirmwirkung der koordinierten Hülle verringert, so daß eine größere Anzahl von Molekülen des Lösungsmittels gebunden werden kann. Somit wäre aus dem konduktometrischen Verhalten der verschiedenen Salze auf eine verschiedenartige — elektrostatische bzw. chemische — Bindung der Liganden zu schließen.

Die Verschiedenartigkeit der koordinativen Bindung bewährt sich jedoch nicht in der Weise, daß sich die chemische oder die elektrostatische Bindung auf eine bestimmte Gruppe von Liganden, erstere etwa nur auf Neutralteile, letztere nur auf elektrisch geladene Begleiter des Zentralatoms beschränkt. Diesen ist in erster Linie allerdings eine ionenartige, elektrostatische Bindung zuzuschreiben, die sich jedoch infolge einer graduell verschiedenen Verzerrung der Elektronenbahnen der Ionen mehr oder minder der homöopolaren, rein chemischen Bindungsform nähern und mithin alle Übergangsformen annehmen kann<sup>28</sup>. — Auch für elektroneutrale Liganden geht aus den angeführten Beispielen hervor, daß sie vom Zentralatom verschiedenartig gebunden werden können. Die Isonitrilmoleküle des Hexamethylisonitrilferrokomplexes werden in einem Maße ungleich fester gehalten als die Aquogruppen der Hydratationshülle des Ferroions, daß man schon auf Grund dieser Erscheinung einen qualitativen Unterschied der Bindungsart annehmen kann. Isonitril dürfte in ähnlicher Weise wie Ammoniak in den meisten Amminokomplexen vorwiegend durch Elektronentausch also chemisch gebunden sein, während die Aquogruppen, die bedeutend stärkere Dipole als die Ammoniakmoleküle ausbilden, vom Zentralatom hervorragend elektrostatisch angezogen und festgehalten werden<sup>29</sup>. — In ganz entsprechender Weise werden auch die Hydratwassermoleküle gebunden<sup>30</sup>.

(Erwähnt sei jedoch, daß die fortschreitende Substitution von  $\text{NH}_3$ - durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Gruppen im Koordinationsraum nicht immer mit einer Verringerung der Ionbeweglichkeit, d. h. mit

<sup>28</sup> R. Müller, Aufbau der chem. Verbindungen, Samml. Chem. Techn. Vorträge, XXX, 1927, S. 38. <sup>29</sup> R. Müller, l. c. S. 129 ff. <sup>30</sup> M. Born, Z. Elektrochem. 26, S. 401; Ztschr. Physik 7, 1920, S. 221.

einer Vergrößerung des Ionvolumens verbunden sein muß. So zeigt z. B.  $\frac{1}{3} [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$  bei  $0.8^\circ$  eine Grenzleitfähigkeit von  $\lambda_\infty = 62.3$  rez. Ohm, während für  $\frac{1}{3} [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$  bei  $0.6^\circ$   $\lambda_\infty = 71.6^\circ$  beträgt<sup>31</sup>. Die Einführung einer zweiten Aquogruppe ist in diesem Falle mit einer Vergrößerung der Beweglichkeit verbunden.)

Schließlich mag in der Reihe der Beweglichkeiten der untersuchten Komplexionen noch auf deren Beständigkeit bzw. Komplexität hingewiesen werden. Unter den anionischen Komplexen kommt der Ferrozyanwasserstoffsäure die größte und der Nitroprussidwasserstoffsäure die geringste Beständigkeit zu. Das Ion der ersten Verbindung weist die größte, das der letztgenannten die geringste Beweglichkeit auf, während das Ferrizyanion sowohl in bezug auf Beständigkeit als auch auf Beweglichkeit eine Mittelstellung unter diesen Komplexen einnimmt.

Soweit die Hexamethylisonitrilferrosalze untersucht worden sind<sup>32</sup>, kommt ihnen eine sehr große Beständigkeit und Komplexität zu. Sie können hierin mit den Hexazyano-eisenkomplexen verglichen werden. Es läßt sich nicht nur die freie Base leicht gewinnen, sondern es erweisen sich ihre Salze selbst in Lösung, solange durch ein Reagens die Isonitrilgruppen selbst nicht zerstört werden, als äußerst beständig, so daß sie die gewöhnlichen Eisenreaktionen auch bei längerem Kochen nicht geben. Man kann auf Grund dieser qualitativen Angaben auf eine Bestätigung der oben angeführten Parallelität zwischen Komplexbeständigkeit und Beweglichkeit schließen.

Auch diese Beobachtung schließt sich gut an die Ausführungen über die (scheinbar) einfachen Eisenionen bzw. über deren Aquokomplexe an. Die hohe Komplexität ist demnach auch in diesem Fall von einer ausgesprochenen Schirmwirkung der Ligandenhülle begleitet.

### 5. Zusammenfassung.

Bei  $25^\circ \text{C}$  betragen die Beweglichkeiten von

$\frac{1}{2} \text{Fe}^{++}$ . . . . .	54	rez. Ohm
$\frac{1}{2} [\text{Fe}(\text{CH}_3\text{NC})_6]^{++}$ . . . . .	92.4	„ „
$\frac{1}{3} \text{Fe}^{+++}$ . . . . .	68.4	„ „
$\frac{1}{4} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{=}$ . . . . .	100.8	„ „
$\frac{1}{3} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{--}$ . . . . .	97.3	„ „
$\frac{1}{2} [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{--}$ . . . . .	71	„ „

Unter Annahme der Gültigkeit des Stokes'schen Satzes auf diese Ionarten stellen sich die Radien der Ionen  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{=}$ :  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{--}$ :  $[\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_6]^{++}$ :  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{--}$ :  $\text{Fe}^{+++}$ :  $\text{Fe}^{++}$  in das Verhältnis von 100 : 103 : 109 : 142 : 147 : 187.

<sup>31</sup> Lorenz und Posen, Z. anorg. Chem. 96, 1916, S. 92. <sup>32</sup> Hartley, l. c.; F. Hölzl, l. c.



Dieses Radienverhältnis kann vorteilhaft und weitgehend durch die Hydratationslehre, also durch die Annahme eines verschiedenen Hydratationsgrades der einzelnen Ionen gedeutet werden.

Die Ligandenhülle der komplexen Ionen schirmt die elektrostatische Anziehung des Zentralatoms auf die Moleküle des Solvens ab, so daß mit der Komplexbildung eine Verringerung der Hydratationstendenz verbunden ist.

Die Ligandenhülle der Aquokomplexe wirkt nur in geringerem Maße elektrostatisch abschirmend, so daß in Auswertung dieser Beobachtung auf eine verschiedenartige koordinative Bindung wesensverschiedener Begleiter des Zentralatoms geschlossen werden kann.

Die Komplexfestigkeit und die Beweglichkeit der hier angeführten Ionen läßt eine Parallelität erkennen, die unter Zugrundelegung der ausgeführten Hypothesen erlaubt, die scheinbare Ionengröße, den Hydratationsgrad und die Schirmwirkung der Ligandenhülle als Funktionen der ersten Größe (Komplexität) hinzustellen.

---

Es sei mir hiemit gestattet, dem Institutsvorstand Herrn Professor Dr. Robert Kreman n sowie dem Vorstand des Chemischen Institutes Herrn Professor Dr. Anton Skrabal für die Unterstützung vorliegender Arbeit durch Überlassung von Arbeitsräumen, Apparaturen und wertvolle Anregungen aufrichtigst zu danken.

---

# Über die Einwirkung von Chloralhydrat und Hydroxylamin-Hydrochlorid auf die isomeren Phenylendiamine

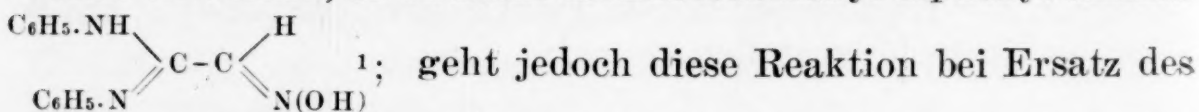
Von

Karl Morsch

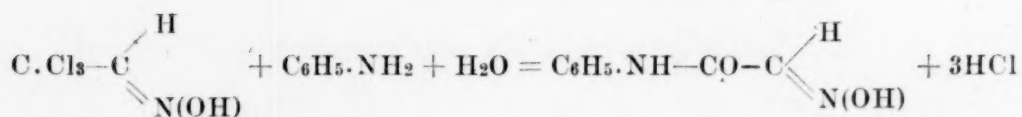
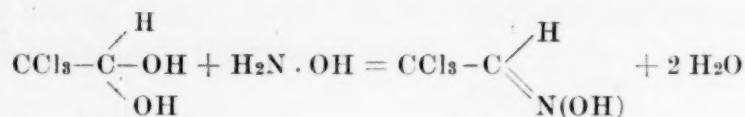
Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Jänner 1930)

Läßt man Chloralhydrat und Hydroxylaminhydrochlorid auf Anilin einwirken, so entsteht Isonitrosoäthenyl-diphenyl-amidin



geht jedoch diese Reaktion bei Ersatz des salzsauren Hydroxylamins durch die nach Raschig<sup>2</sup> leicht darstellbare Lösung von Glaubersalzhaltigem Hydroxylaminsulfat in verdünnt mineralaurer Lösung vor sich, so bildet sich Isonitrosoazetanilid<sup>3,4</sup>, indem sich wie im ersten Falle zuerst ein Molekül Chloralhydrat mit einem Molekül Hydroxylamin unter Wasseraustritt zu Chloraloxim<sup>5</sup> vereinigt, das sich wegen der Azidität der Lösung mit nur einem Molekül Anilin unter Abspaltung von Chlorwasserstoff verbindet, während die beiden anderen Chloratome durch Sauerstoff ersetzt werden.

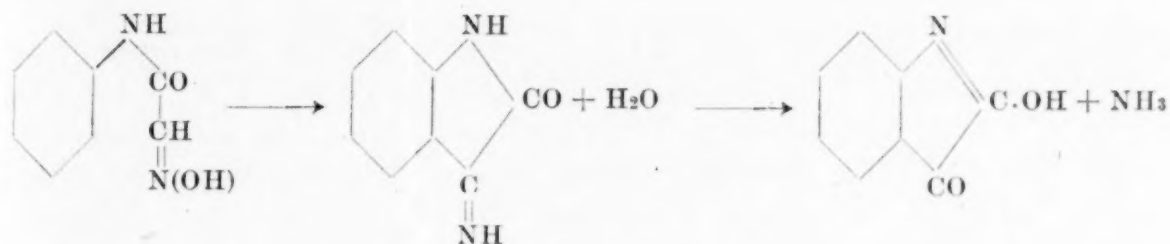


Nach der Arbeitsvorschrift von C. S. Marvel und G. H. Hiers<sup>6</sup>, die zur Darstellung des Isonitrosoazetanilides statt der Raschigschen Lösung salzsaures Hydroxylamin und Natriumsulfat in bestimmt konzentrierter wässriger Lösung anwenden, soll das Natriumsulfat mehr als einen aussalzenden

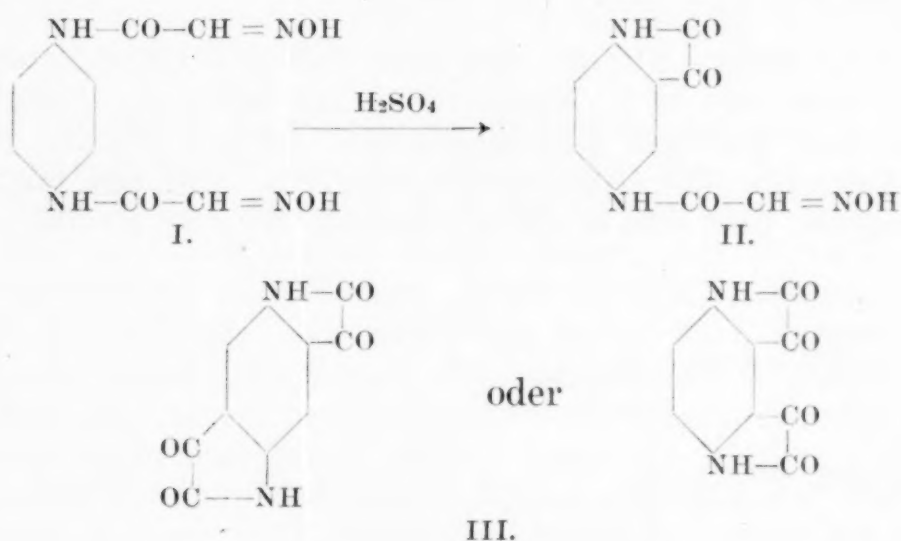
<sup>1</sup> D. R. P. 113.848 (1899), Chem. Centr. 1900 (2) S. 927. <sup>2</sup> Liebigs Ann. 241, 1887, S. 183. <sup>3</sup> D. R. P. 313.725. Verfahren zur Darstellung von Isonitrosoazetanilid und dessen Substitutionsprodukten. Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. 13, 1916—21, S. 448. <sup>4</sup> Helv. chim. Acta II, 1919, S. 234. Sandmeyer, Über Isonitrosoazetanilide und deren Kondensation zu Isatinen. <sup>5</sup> Liebigs Ann. 264, 1891, S. 119. <sup>6</sup> Organic Syntheses, 1925, Bd. V, S. 71.

Einfluß haben. Karrer, Diechmann und Haebler<sup>7</sup> erhielten Isonitrosoazetaminoverbindungen ohne Zusatz eines aussalzenden Mittels.

Das Isonitrosoazetanilid geht durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Ringschluß in das  $\beta$ -Imin des Isatins und beim Verdünnen mit Wasser in das Isatin<sup>8</sup>,<sup>4</sup> selbst über.



W. Borsche<sup>9</sup> hat an Stelle des Anilins *p*-Phenylendiamin angewandt und nach dem Verfahren von Sandmeyer Di-Isonitrosoazet-*p*-phenylendiamin (I) erhalten, während die Kondensation nur bis zur Bildung des 5-(Isonitrosoazet-amino)-Isatins (II) gedieh. Der doppelte Ringschluß zum Di-Isatin (III) gelang ihm nicht.



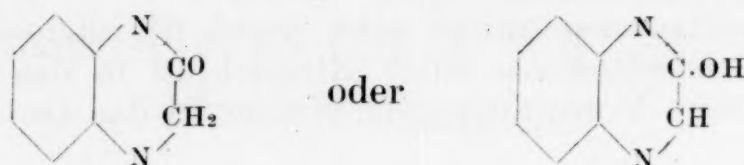
Nähere Angaben über die beiden erhaltenen Körper wurden nicht gemacht. Seither sind keine anderen Mitteilungen über Kondensationsversuche erschienen.

Im hiesigen Institute wurde die Einwirkung von Chloralhydrat und Hydroxylaminhydrochlorid bei Gegenwart von Natriumsulfat auf die drei isomeren Phenylendiamine in Anlehnung an die Arbeitsvorschrift von Marvel und Hiers und die weitere Kondensation untersucht.

<sup>7</sup> Helv. chim. Acta 7, 1924, S. 1031. Weiteres über Darstellung und Umwandlung der Isonitrosoazetanilide. <sup>8</sup> D. R. P. 320.647. Verfahren zur Darstellung von Isatin und dessen Substitutionsprodukten. Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. 13, 1916–21, S. 449. <sup>9</sup> W. Borsche, Hildegard Weusmann und A. Fritzschke, Untersuchungen über Isatin und verwandte Verbindungen. V, Über Nitroisatine. Chem. Centr. 1924, II, S. 967. Ber. D. ch. G. 57, 1924, S. 1149.

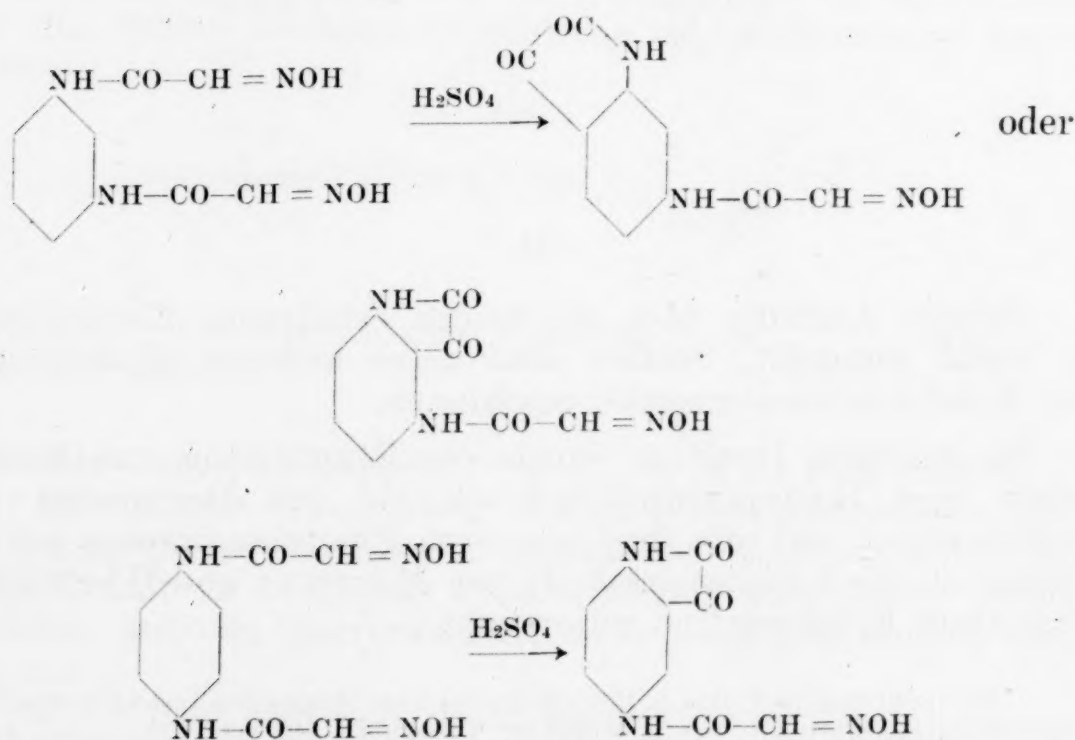


Bei der Einwirkung auf *o*-Phenylendiamin erhielt ich in etwa 40—50%iger Ausbeute Oxy-Chinoxalin



Dieses wurde bereits von Hinsberg<sup>10</sup> durch Erhitzen von 3-Oxy-Chinoxalin-2-karbonsäure auf 265° und von Perkin und Riley<sup>11</sup> aus Nitroso-oxy-dihydrochinoxalin, das sich bei 178° unter Entwicklung nitroser Dämpfe und Bildung von Oxy-chinoxalin zersetzt, in guter Ausbeute durch Kochen der Nitrosoverbindung in konzentrierter alkalischer Lösung erhalten. Motylewski<sup>12</sup> hat durch Erwärmen von wasserhaltigem Dihydro-oxy-chinoxalin auf 125° während einiger Stunden ein Oxydationsprodukt vom Schmelzpunkt 264° (u. Zers.) gewonnen, während er durch Oxydation von Dihydro-oxy-chinoxalin mit Kaliumpermanganat oder durch rasche Destillation oder bei längerem Kochen mit Tierkohle und Alkohol ein Oxydationsprodukt vom Schmelzpunkt 269° bekam.

In der *m*-Reihe wurde von uns das *m*-Di-Isonitrosoazetphenylendiamin mit 80% Ausbeute dargestellt, die Kondensation gelang nur bis zum Halbkondensat. In der *p*-Reihe wurde mit 67% Ausbeute das Isonitrosoazetderivat und das Halbkondensat erhalten, das, wie erwähnt, bereits Borsche darstellte.



<sup>10</sup> Hinsberg, Über einige Chinoxalinabkömmlinge, Liebigs Ann. 292, 1896, S. 248. <sup>11</sup> Journ. Chem. Soc. London 123, 1923, S. 2404. <sup>12</sup> Motylewski, Dihydro-oxy-chinoxalin und seine Derivate, Ber. D. ch. G. 41, 1908, S. 800.

## Versuche.

Einwirkung auf *o*-Phenylendiamin.

In einem 3-l-Rundkolben wurden 325 g kristallisiertes Natriumsulfat in einer Lösung von 45 g (0.27 Mol) Chloralhydrat in 600 cm<sup>3</sup> Wasser unter Erwärmen gelöst und hierauf eine Lösung von 18 g (0.1 Mol) *o*-Phenylendiaminhydrochlorid in 75 cm<sup>3</sup> Wasser, die mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert wurde, und 55 g (0.79 Mol) Hydroxylaminhydrochlorid in 250 cm<sup>3</sup> Wasser hinzugegeben und auf einem Drahtnetze in 35 Minuten zum Sieden erhitzt und einige Minuten im Sieden gehalten. Während des Erhitzens kommt ein heller Niederschlag heraus, der allmählich dunkelt und teilweise verharzt. Das Gemisch wird abgekühlt, der entstandene Niederschlag abgesaugt und getrocknet.

Die Analyse des aus Alkohol umkristallisierten Produktes ergab folgende Werte:

3.963 mg Substanz gaben 9.556 mg CO<sub>2</sub>, 1.519 mg H<sub>2</sub>O  
 5.286 mg       "       "       0.907 cm<sup>3</sup> N (717 mm, 17°).

Ber. für Oxychinoxalin (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O): C 65.73, H 4.14, N 19.18%.  
 Gef.: C 65.76, H 4.29, N 19.06%.

Die Substanz läßt sich, wie H i n s b e r g angibt, sublimieren (in vacuo von 9 mm bei 200°). Wie M o t y l e w s k i beim Oxydationsprodukt des Dihydro-oxy-chinoxalins vom Schmelzpunkt 269° ausführt, ist sie in Kalilauge und Salzsäure löslich und kristallisiert aus Wasser (heiß löslich 1:500, kalt löslich 1:3000) in farblosen bis schwach gelblichen, langen, seiden-glänzenden Nadeln. Zu diesen Angaben kann ich ergänzend mitteilen, daß das Oxychinoxalin auch aus Benzol, Nitrobenzol und Essigester umkristallisiert werden kann. In Anilin, Chloroform und Azeton ist es in der Kälte löslich. In Eisessig löst es sich mit gelber Farbe. In Kalilauge, Ammoniak oder Natriumkarbonatlösung gelöst, wird es durch Neutralisieren mit Salzsäure wieder ausgefällt und gibt durch weiteren Säurezusatz eine gelbe Lösung. Schmelzpunktbestimmungen mehrmals umkristallisierter Substanz ergaben Werte zwischen 269.5—271° (unkorr.). (H i n s b e r g und M o t y l e w s k i fanden für Oxychinoxalin den Schmelzpunkt 265°.)

Abgeänderte Versuche, wie bei verschiedener Temperatur, Reaktionsdauer und verschiedenen molaren Gewichtsverhältnissen, ohne Hydroxylaminhydrochlorid, mit Zugabe von MgO oder CaCO<sub>3</sub> zur Bindung der freiwerdenden Salzsäure und schließlich Zugabe von konzentrierter Salzsäure ergaben mit Ausnahme des folgenden eine schlechtere oder keine Ausbeute an Oxychinoxalin.

Es wurden angewandt:

15 g (0.09 Mol) Chloralhydrat in 200 cm<sup>3</sup> Wasser, 110 g kristallisiertes Natriumsulfat,

7.2 g (0.04 Mol) *o*-Phenylendiaminhydrochlorid in 30 cm<sup>3</sup> Wasser und 18 g (0.26 Mol) Hydroxylaminhydrochlorid in 80 cm<sup>3</sup> Wasser.

Das Natriumsulfat wurde in der Chloralhydratlösung bei 50° gelöst, dann die *o*-Phenylendiaminhydrochlorid- und Hydroxylaminhydrochloridlösung eingetragen, auf 65° erhitzt und 20—25 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Das wenige Harz wurde abgesaugt und das Filtrat mit Eis versetzt. Nach einiger Zeit begann sich an den Wandungen ein gelber Niederschlag auszuschcheiden. Dieser wurde filtriert. Durch Neutralisieren des Filtrates mit Natriumkarbonatlösung fiel ein weiterer Niederschlag heraus. Die beiden Niederschläge wurden mehrmals umkristallisiert. Die Ausbeute an Oxychinoxalin betrug 40—50% der Theorie.

#### Einwirkung auf *m*-Phenylendiamin.

Bearbeitet von Werner Schulze.

Versuchsanordnung wie beim *o*-Phenylendiamin.

Beim Zusammenschütten der Lösungen tritt eine Gelbfärbung auf, die erst kurz vor dem Siedepunkte in eine Braunfärbung übergeht. Ein schnelles Erwärmen ist zweckmäßig, da sonst wegen fortschreitender Verharzung die Ausbeute vermindert wird. Beim Erkalten setzt sich an den Wänden ein brauner, nicht kristalliner Körper ab. Nach mehrstündigem Stehen wird dieser abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Beim Zusammenbringen des Waschwassers mit dem Filtrate scheidet sich erneut ein Niederschlag ab, der ebenfalls filtriert, gewaschen und getrocknet wird und mit dem ursprünglichen Niederschlag identisch ist. Die Ausbeute betrug 80% der Theorie. Der Körper ist in Wasser, Alkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Nitrobenzol beim Erwärmen mäßig und in Kalilauge in der Kälte völlig löslich.

Zwecks Reinigung wurden 6 g Substanz in 100 cm<sup>3</sup> 7½%iger Kalilauge gelöst, ca. ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, heiß filtriert und nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure bis zur Blaufärbung von Kongopapier angesäuert, wobei sich das *m*-Di-isonitrosoazet-phenylendiamin wieder abschied. Im Filtrate fällt beim Stehen ein weiterer Niederschlag aus, der anfangs kristallin ist, beim Trocknen amorph wird. Die Niederschläge werden im Vakuumtrockenschrank bei 80° getrocknet. Gesamtausbeute 1.2 g, d. s. 20% des gelösten Stoffes.

4.476 mg Substanz gaben 7.909 mg CO<sub>2</sub>, 1.827 mg H<sub>2</sub>O

4.412 mg „ „ 0.850 cm<sup>3</sup> N (712 mm, 24°).

Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>: C 47.98, H 4.03, N 22.40%.

Gef.: C 48.19, H 4.57, N 20.74%.



Kondensation des *m*-Di-isonitrosoazet-phenylendiamins zum *m*-Isonitrosoazetamino-Isatin.

1.9 g *m*-Di-isonitrosoazet-phenylendiamin wurden unter beständigem Rühren in 20 g konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gewicht 1.84) bei einer Temperatur von 50° eingetragen, unter fortwährendem Rühren auf 80° erwärmt und 10 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde die Flüssigkeit auf das 10–12fache Volumen gestoßenen Eises gegossen und absitzen lassen. Dann wurde abgesaugt, erneut mit Wasser aufgeschwemmt, wiederum abgesaugt und sehr gut gewaschen, da eventuell zurückbleibende Reste von Schwefelsäure beim Trocknen die Substanz verkohlen würden. Die Substanz wurde im Dampf- und hernach im Vakuumtrockenschrank bei 80° getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1.1 g, d. s. 62% der Theorie. Das Produkt wurde zur Reinigung wiederum mit Wasser aufgeschwemmt, sehr gut verrieben, dekantiert, filtriert, gewaschen und getrocknet.

5.173 mg Substanz gaben 9.782 mg CO<sub>2</sub>, 1.369 mg H<sub>2</sub>O  
 3.581 mg „ „ 0.595 cm<sup>3</sup> N (705 mm, 20°).

Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>: C 51.48, H 3.03, N 18.03 %  
 Gef.: C 51.57, H 2.96, N 17.96 %.

Einwirkung auf *p*-Phenylendiamin.

Bearbeitet von Werner Sch ulze.

Es wurden bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen 13.5 g (0.13 Mol) *p*-Phenylendiamin in 75 cm<sup>3</sup> Wasser, dem zur Darstellung des Salzes 25 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salzsäure zugefügt wurden, angewandt. Dieses Gemisch wurde erwärmt, bis das *p*-Phenylendiamin völlig gelöst war, und in den vorgewärmten Kolben gegeben, da sonst Harzbildung die Ausbeute nach sehr umständlicher Reinigung auf nur 20% herabdrückt. Beim Hinzufügen der Hydroxylaminhydrochloridlösung scheidet sich fast augenblicklich ein fast rein weißer, unter dem Mikroskop als feine, an der einen Seite abgestumpfte Nadeln sich erweisender Niederschlag ab. Der Kolbeninhalt wird in 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Langsames Erwärmen bedingt teilweises Verharzen. Der Niederschlag bräunt sich allmählich. Nach 1–2 Minuten kräftigen Siedens läßt man erkalten, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn und trocknet ihn im Dampf- und dann im Vakuumtrockenschrank bei 80°.

Die Ausbeute betrug bei mehreren Chargen unverändert 67% der Theorie. Der Körper verkohlt oberhalb 300° C, ist im Wasser beim Erwärmen schwer, in Nitrobenzol wenig, in Anilin und Pyridin in der Wärme löslich. Aus Kalilauge kann die Substanz in einer Ausbeute von 67% des gelösten Stoffes umgefällt werden.

4·137 mg Substanz gaben 7·231 mg CO<sub>2</sub>, 1·526 mg H<sub>2</sub>O  
4·255 mg       "       "       0·872 N (711 mm, 23°).

Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>: C 47·98, H 4·03, N 22·40 %  
Gef.: C 47·67, H 4·13, N 22·11 %.

Kondensation des *p*-Di-isonitrosoazet-phenylendiamins zum *p*-Isonitrosoazetamino-Isatin.

10 g *p*-Di-isonitrosoazet-phenylendiamin wurden mit 108 g konzentrierter Schwefelsäure in der beim *m*-Di-isonitrosoazet-phenylendiamin beschriebenen Weise kondensiert, gewaschen und getrocknet.

Da die Analyse der durch Waschen gereinigten Substanz nicht wie beim *m*-Produkt befriedigende Werte ergab, wurde sie aus Kalilauge umgefällt, wobei sie als schönes, rotbraunes Pulver in 65% Ausbeute erhalten wurde.

4·095 mg Substanz gaben 7·689 mg CO<sub>2</sub>, 1·196 mg H<sub>2</sub>O  
4·158 mg       "       "       0·693 cm<sup>3</sup> N (708 mm, 24°).

Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>: 51·48, H 3·03, N 18·03 %  
Gef.: C 51·21, H 3·27, N 17·84 %.

Der Körper ist in Eisessig etwas löslich und fällt erst beim Verdünnen mit viel Wasser nach mehrtägigem Stehen aus. Aus Nitrobenzol konnte er nur unter großen Verlusten umkristallisiert werden.

Andere Kondensationsversuche, so abermaliges Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure, Verlängerung der Reaktionsdauer, Erhöhung der Temperatur von 80° auf 100°, brachten keinen Fortschritt in der Erzielung des zweiten Ringschlusses.

# Untersuchungen über den Tolubalsam

## Über Harze und Harzsubstanzen (VII. Mitteilung<sup>1</sup>)

Von

Alexander Rollett

(Nach Versuchen von Oskar Schneider)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Jänner 1930)

In einer großen Zahl von Harzen sind nach Angaben von Tschirch<sup>2</sup> und Mitarbeiter Körper vorhanden, die, isoliert, bräunliche Pulver vorstellen, welche phenolischen Charakter besitzen und Ähnlichkeit mit den Gerbstoffen aufweisen sollen. Nach diesen Befunden bezeichnet er diese Substanzen als Resinotannole bzw. Resinotannolester und Harze, die solche in größerer Menge als Bestandteile aufweisen, mit Resinotannolresine. In einer späteren Abhandlung über „Resinole und Resinotannole“<sup>3</sup> ändert Tschirch seine Ansicht in der Weise, daß er die Tannole als Einwirkungsprodukte von Luftsauerstoff auf Resinole bzw. deren Ester ansieht, ohne jedoch, trotz den Befunden Reinitzers<sup>4</sup>, seinen Arbeitsmethoden die Schuld an der Entstehung dieser Körper zu geben.

Im Verlaufe seiner Untersuchungen über Siambenzoe konnte Reinitzer eine empfindliche Substanz, die er Lubanollenbenzoat benennt, isolieren, welche nachgewiesenermaßen die Muttersubstanz von Tschirchs Siarresinotannol vorstellt. Durch Untersuchungen von Zinke<sup>5</sup> und Mitarbeiter fand diese Tatsache ihre Bestätigung, gleichzeitig wurde die chemische Natur als Benzoesäureester des Koniferylalkohols erkannt.

Damit war die Existenz der Resinotannole, die ja von chemischer Seite immer als verdächtig zu bezeichnen war, vollkommen erschüttert, um so mehr, als in fast allen derartigen Harzen Vanillin wenigstens von einzelnen Autoren nachgewiesen werden konnte. Die von Tschirch und Mitarbeiter angewandte Arbeitsweise, die Harze mit Laugen, überhitztem Wasserdampf oder beiden zugleich zu behandeln, war bei den

<sup>1</sup> Monatsh. Chem. 43, 1922, S. 413; 43, 1922, S. 685; 45, 1924, S. 519; 47, 1926, S. 437; 50, 1928, S. 1; 53 und 54, 1929, S. 231, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 131, 1922, S. 413; 131, 1922, S. 685; 133, 1924, S. 519; 135, 1926, S. 437; 137, 1928, S. 477. <sup>2</sup> Tschirch, Harze und Harzbehälter. <sup>3</sup> Chem. Centr. 1919, II, S. 673. <sup>4</sup> Arch. Pharmaz. 252, 1914, S. 341; 259, 1921, S. 1; 259, 1921, S. 60 (Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 5). <sup>5</sup> Monatsh. Chem. 41, 1920, S. 423; 42, 1921, S. 447, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 129, 1920, S. 423; 130, 1921, S. 447.



leicht zersetzlichen Körpern natürlich nicht geeignet, primär vorkommende Produkte zu isolieren.

Die zahlreichen früheren Untersuchungen des Tolubalsams reichen zum Teil weit zurück und gehen in ihren Ergebnissen stark auseinander, weshalb bereits Busse<sup>6</sup> den Grund hiezu in den angewandten Methoden vermutete, die eine Zersetzung ursprünglicher Produkte herbeiführten.

Nach Tschirch<sup>7</sup> ist der Hauptbestandteil des Tolubalsams der Benzoessäureester eines Resinotannols (Toluresinotannol), in welchem er phenolisches Hydroxyl und Methoxyl nachweisen konnte und dem er die Formel  $C_{16}H_{14}O_3(OCH_3)(OH)$  zuschreibt. Weiters finden sich noch Benzoesäure und Zimtsäure sowohl frei als auch in Form ihrer Benzylester, außerdem noch geringe Mengen von Vanillin und ätherisches Öl.

Die bisherigen Untersuchungen wurden wegen der vorwiegend sauren Natur des Balsams fast durchwegs unter Verwendung mehr oder minder starker Laugen vorgenommen und war es natürlich von vornherein klar, daß Versuche bei ausschließlicher Anwendung indifferenten Lösungsmittel ein sehr mühevolleres Unternehmen vorstellen mußten und auch keine scharfe Trennung saurer und indifferenten Bestandteile zuließ, wie sie mit Laugen möglich ist. Außerdem war mit der großen Aufnahmefähigkeit der Harze für verschiedene Lösungsmittel, welche doch zum Teil den Harzcharakter bedingt, zu rechnen, die sich im Verlaufe der Versuche denn auch als ungemein erschwerend erwies.

Zur Verwendung gelangte erhärtetes Handelsprodukt, welches die typischen Eigenschaften besaß, u. zw. wurde sowohl eine frisch bezogene als auch eine alte Droge, die schon jahrelang dem Luftzutritte ausgesetzt war, der Untersuchung unterzogen. Diese letztere unterschied sich durch ihre größere Härte, als auch durch einen stärkeren Vanillingeruch und die dunklere, mehr rotbraune Farbe der gepulverten Substanz.

Von der großen Zahl der ausgeführten Versuche sollen hier nur die wichtigsten angeführt werden.

Zur Trennung wurde zuerst die unvollständige Löslichkeit des Balsams in einzelnen Solventien, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff, zu benutzen versucht. Das ungelöste bzw. nach Abkühlen ausgefallene Produkt wurde mehrmals mit Benzol behandelt, begann schließlich bei 98° zu sintern und gab ein Schmelzintervall von 125–160°.

Da diese Versuchsreihe keine für die Trennung verwertbaren Ergebnisse zeitigte, wurde das zerriebene Harz im Soxhletapparat mit Äther extrahiert, wobei es sich mit der

<sup>6</sup> B. 9, 1876, S. 833. <sup>7</sup> Arch. Pharmaz. 232, 1894, S. 559; Tschirch, Harze und Harzbehälter.

Zeit als zweckmäßig herausstellte, Substanzmengen von jeweils etwa 30 g nicht zu überschreiten, da sonst ein zu starkes Zusammenbacken in der Hülse auftrat.

Der verhältnismäßig geringe Rückstand, der außer Harzsubstanz noch Rindenteile und Sand enthielt, wurde nach verschiedenen Fehlschlägen mit stark verdünntem Azeton (1 Teil Azeton, 4 Teile Wasser) ausgekocht. Nach teilweisem Abdunsten erschienen in der Flüssigkeit Kristalle, die nach Reinigen einen Schmelzpunkt von  $121^{\circ}$  zeigten und sich nach Reaktionen und Mischschmelzpunkt als Benzoesäure erwiesen.

Der Rückstand wurde weiters derselben Behandlung, jedoch mit gleichen Teilen Azeton und Wasser, unterzogen. Bei Verwendung des lange gelagerten Versuchsmaterials schied sich aus diesen Auszügen nach einigen Wochen Stehen eine größere Menge Vanillin ab, dessen Identifizierung nach weiterer Reinigung außer aus dem Schmelzpunkt ( $80^{\circ}$ ), Geruch und den Reaktionen mit Eisenchlorid und Bleiessig infolge der guten Ausbeute auch durch die Elementaranalyse ermöglicht wurde.

1: 4·410 mg Substanz (exsikkatortrocken) gaben 10·280 mg  $\text{CO}_2$  und 2·060 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
2: 4·510 mg „ „ „ 10·520 mg  $\text{CO}_2$  „ 2·050 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ : C 63·16 und H 5·26 %.

Gef. 1: C 63·57 und H 5·23 %

2: C 63·62 „ H 5·08 %.

Bei Verwendung des neueren Materials ließ sich Vanillin wohl an dieser Stelle, jedoch nur durch den Geruch feststellen. Der Rückstand dieser Azetonauszüge enthielt noch geringe Harzanteile, doch konnten diese nicht weiter verarbeitet werden.

Der in Äther lösliche Anteil wurde dem freiwilligen Verdunsten bei Zimmertemperatur überlassen, wodurch er nach geraumer Zeit Sirupkonsistenz annahm. In einigen Fällen schieden sich darin Kristalle ab, die jedoch zufolge der Konsistenz der Masse nicht abtrennbar waren. Auch hier wurde zuerst die Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff versucht. Bei Umlösen der Auszüge aus diesem Lösungsmittel zeigte sich stets ein neuer unlöslicher Rückstand, der nach Waschen mit Petroläther als gelbbraunes Pulver zurückblieb. Nach sorgfältigem Trocknen angestellte Kontrollanalysen lieferten einen relativ niederen Kohlenstoffwert.

4·533 mg Substanz gaben 10·19 mg  $\text{CO}_2$  und 2·73 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gef.: C 61·31 und H 5·85 %.

Bei Verwendung von Chloroform an Stelle des obigen Lösungsmittels trat ein ähnlicher, wenn auch nicht so weitgehender Abfall auf (70·77 % C). Weitere Versuche zeigten bereits qualitativ einen beträchtlichen Halogengehalt, der nur auf eine Kondensation mit dem Lösungsmittel zurückzuführen



war, weshalb dieses bei weiteren Arbeiten ausgeschaltet werden mußte.

Da sich der aus der Ätherlösung ausgefallene Körper in allen hier in Betracht kommenden Lösungsmitteln sehr leicht löslich erwies, wurde nach dem Beispiele des Extraktionsrückstandes verdünntes Azeton (1 : 4) zu Hilfe genommen. Die Auszüge bildeten eine milchig getrübbte Lösung, die nach einigem Stehen Kristalle abschied. Diese erreichten durch abwechselndes Umkristallisieren aus verdünntem Azeton und 20%igem Alkohol einen konstanten Schmelzpunkt von  $133^{\circ}$ . Sie gaben mit Mangansulfat, Kobaltnitrat, Eisenchlorid und Bleiazetat die Reaktionen der Zimtsäure. Dieser Befund fand weiters durch den Ausfall der B a e y e r s c h e n Reaktion und des Mischschmelzpunktes mit reiner Zimtsäure ( $133^{\circ}$ ) seine Bestätigung. Durch weiteres Ausziehen mit 20%igem Alkohol ließen sich weitere Anteile dieser Säure gewinnen.

Um den Rückstand, der den gesuchten Urkörper von T s c h i r c h s Toluresinotannol enthalten mußte, weitgehendst von den noch darin enthaltenen freien Säuren zu befreien, wurde er in Azeton gelöst und noch heiß unter heftigem Rühren tropfenweise in Wasser eingegossen. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Behandlung ließ er sich von den noch darin enthaltenen Säuren soweit als möglich befreien, die, aus der wässerigen Lösung gewonnen, nur Zimtsäure nachweisen ließen.

Die ausgefällte Substanz war hellbraun und halbfest und bestand aus einer wasserhaltigen Lösung von Azeton im Harzkörper, die sich an den dem Lufteinflusse ausgesetzten Teilen dunkel färbt. Trotz einer Unzahl sorgfältig ausgeführter Versuche konnte weder durch indifferente Lösungsmittel und deren Gemische noch durch Fällung mit Petroläther verschiedener Siedegrenzen eine weitere Trennung durchgeführt werden.

Aus dem Vorkommen von Vanillin war eine dem Lubanolbenzoat (Benzoat des Koniferylalkohols) entsprechende Substanz vorauszusehen und aus den in dem Balsame vorhandenen Säuren entweder auf dieses selbst oder auf die entsprechende Zimtsäureverbindung zu schließen, und mußten die Versuche diese Voraussetzung stützen, was im folgenden gelungen erscheint.

Zu diesen Versuchen wurde die Masse durch längeres Behandeln am Wasserbade vom anhaftenden Wasser und Lösungsmittel befreit und stellte sonach einen harten Kuchen vor, welcher unter anderem nachstehendes Verhalten zeigte:

1. Bei trockenem Erhitzen bildet sich ein öliges Destillat, welches intensiv nach Nelkenöl riecht.

2. Bei der Behandlung mit Natronlauge, nachträgliches Ansäuern mit Essigsäure und Reduzieren mit Zinkstaub tritt deutlicher Eugenolgeruch auf.



3. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch wird Vanillin gebildet, welches sich durch seinen Geruch zu erkennen gibt.

4. Bei Kochen mit 5%iger Kalilauge geht alles in Lösung. Nachträgliches Ansäuern mit verdünnten Säuren fällt ein Öl aus, das nach kurzem Stehen fest wird und dann bei 60—75° schmilzt. Die feste Masse besitzt die in der Literatur für den polymeren Koniferylalkohol angegebenen Eigenschaften und liefert: bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Vanillin, in schwach alkalischer Lösung, mit Natriumamalgam reduziert, Eugenol, in alkoholischer Lösung mit Bleizucker und Ammoniak ein amorphes Bleisalz.

Die saure, abgetrennte Lösung wurde zur Trockene eingedampft und mit Alkohol ausgezogen. Bei Abdunsten des Lösungsmittels schieden sich Kristalle von Zimtsäure (F.P. 133°) in einer Menge ab, wie sie in dem angewandten Versuchsmaterial in keinem Falle mehr frei vorkommen konnte.

5. Bei der Elementaranalyse des scharf getrockneten Körpers lieferten

4.860 mg Einwaage 13.040 mg CO<sub>2</sub> und 3.450 mg H<sub>2</sub>O.

Gef.: C 73.18 und H 7.94 %.

Nach mehrmaligem Trocknen, wobei die Oberfläche des Körpers eine dunkelbraune Farbe annahm, trat noch ein Ansteigen des Kohlenstoffgehaltes ein; es ließ sich nicht mit Sicherheit entscheiden, ob nicht bereits teilweise Zersetzung eingetreten sei. In diesem Falle gaben:

4.412 mg Substanz 12.02 mg CO<sub>2</sub> und 3.125 mg H<sub>2</sub>O.

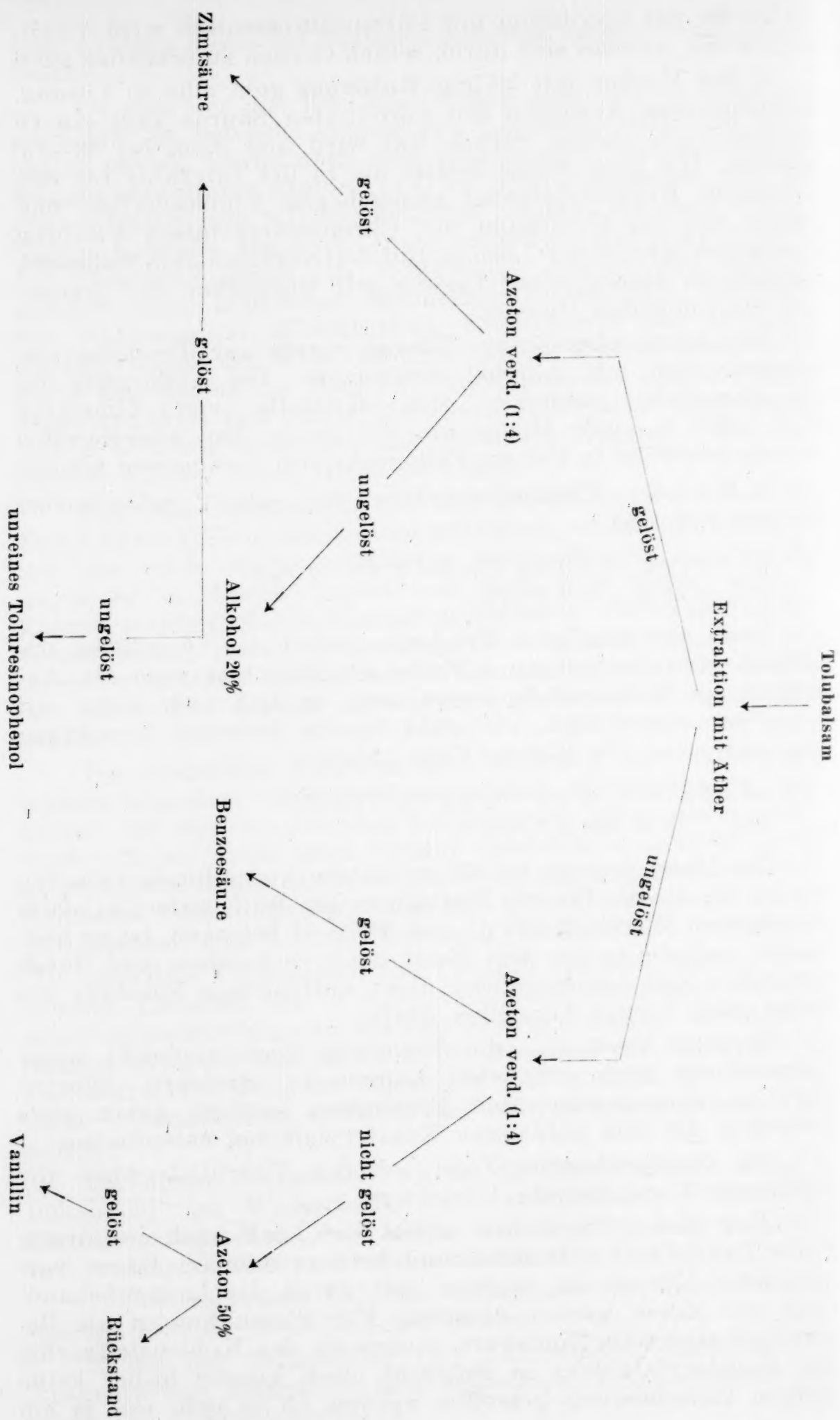
Gef.: C 74.30 und H 7.92 %.

Die Masse begann bei 62° zu sintern und schmolz zwischen 68 und 75°. Da die für den Zimtsäureester des Koniferylalkohols berechneten Werte 73.55% C und 5.85% H betragen, ist zu vermuten, daß die neben dem Ester noch vorhandene und durch Behandeln mit Lösungsmittel nicht abtrennbare Substanz ein Resen oder Terpen vorstellen dürfte.

Weitere Versuche, die Trennung doch vielleicht unter Verwendung ganz schwacher Laugen zu erreichen, führten nicht zu dem gewünschten Ergebnisse, sondern gaben stets Produkte, die dem polymeren Koniferylalkohol entsprachen.

Die beigeschlossene Tafel soll den Überblick über die wichtigste Versuchsreihe erleichtern.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß auch in diesem Falle Tschirchs Resinotannol kein primär im Harze vorgebildeter Körper ist, sondern erst durch die Laugenbehandlung aus einem solchen entsteht. Für diesen kommt als Bestandteil einerseits Zimtsäure, andererseits das Kohlenstoffgerüst des Koniferylalkohols in Betracht, doch konnte bisher keine sichere Entscheidung getroffen werden, ob es sich, was ja am



wahrscheinlichsten ist, um den Zimtsäureester des Koniferylalkohols selbst oder um einen entsprechend gebauten Körper mit eventuell längerer Seitenkette handle.

Jedenfalls ist es bezeichnend, daß in einer Reihe von Harzen aromatische bzw. gemischt aromatisch-aliphatische Körper vorkommen, die keine Ähnlichkeit mit den im allgemeinen für Harze typisch angesehenen hydroaromatischen Substanzen aufweisen. Das Vorkommen von Vanillin in vielen Harzen ist auf den oxydativen Einfluß der Luft auf derartige Körper zurückzuführen.

Ich möchte demnach zum Unterschiede von den Resinotannolen Tschirchs für die ursprünglich in den Harzen vorkommenden Körper den ihrer Natur nach weit eher zutreffenden Namen Resinophenole vorschlagen.



# Beiträge zur Lumineszenzanalyse

Von

Ernst Beutel und Artur Kutzelnigg

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel, Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Jänner 1930)

## I. Die Lumineszenz der Zinkverbindungen.

Obzwar zahlreiche Beobachtungen über die Lumineszenz, die durch Dunkelultraviolettbestrahlung erregt wird, vorliegen, ist das die anorganischen Verbindungen betreffende Material verhältnismäßig gering<sup>1)</sup>. Vor allem fehlen Untersuchungen der Faktoren, welche die Fluoreszenz eines Stoffes beeinflussen können.

Die Verfasser legen im folgenden eine planmäßige Untersuchung der Lumineszenz der Zinkverbindungen vor und beabsichtigen, auch die Verbindungen anderer Elemente in ähnlicher Weise zu studieren und die zunächst qualitativen Beobachtungen durch Intensitätsmessungen zu ergänzen.

### Versuchsanordnung.

Als Lichtquelle dient eine Analysenquarzlampe, „Original Hanau“. In der rechteckigen Öffnung der Gehäuserückwand wurde ein Lamellen-Schwarzglasfilter eingesetzt, der das ultraviolette Licht, durch einen Zylinderhohlspiegel gesammelt, horizontal austreten ließ.

Diese Anordnung ist auch für Beobachtungen im durchfallenden Lichte, also für die Betrachtung von Lösungen, von Fällungsvorgängen und für mikroskopische Untersuchungen geeignet.

Die üblichen Proberöhren und Becher erwiesen sich als für das ultraviolette Licht genügend durchlässig und wir konnten daher von der Verwendung von Quarzglas absehen. Bestimmte Glassorten, die eine grüngelbe Fluoreszenz zeigten<sup>2)</sup>, wurden ausgeschaltet.

### 1. Zinkmetall.

a) Blankes Zinkblech erscheint unter der Lampe schwarz und zeigt nur eine violette Spiegelung.

b) Mattiertes Zinkblech verhält sich ebenso.

<sup>1</sup> H. Lehmann, Physikal. Ztschr. 11, 1910, S. 1039. O. Wolff, Chem. Ztg. 36, 1912, S. 197 u. 1009. W. Lenz, Z. anal. Chem. 54, 1915, S. 27. R. Robl, Z. ang. Chem. 29, 1926, S. 608. P. W. Dankwortt, Lumineszenzanalyse, Leipzig 1929, Akademische Verlagsbuchhandlung. <sup>2</sup> s. Haitinger-Jörg-Reich, Z. ang. Chem. 41, 1928, S. 815.

c) Zinkblech mit oxydierten Stellen weist bläulich-weiße und kresse Flecken auf.

d) Eine Probe von oberschlesischem Hüttenroh-zink erschien auf den der Luft ausgesetzten Flächen deutlich gelbbraun, ihre Unterseite zeigte nur einzelne Flecken, ihr Bruch erschien dunkel. — Eine andere Zinksorte zeigte bei der Bestrahlung in der Bruchstruktur gelbe Flecken.

e) Durch Behandlung mit 0.05%iger Chromsäurelösung passiviertes Zink<sup>3</sup>, das eine matte, hellgraue Oberfläche besaß, unterschied sich vor der Quarzlampe nicht von blankem Zink.

f) Zinkstaub, pro Analyse (Österreichische Heilmittelsstelle), erscheint vor der Quarzlampe schwach graugelb, Zinkstaub, 98%ig, dunkelbraun. Mit verdünnter Schwefelsäure angeätzter und zwischen Filterpapier getrockneter Zinkstaub zeigte keine Lumineszenz, diese ist also auf eine die Zinkteilchen umhüllende Oxydhaut zurückzuführen.

g) Zinkhydrosol, das durch Zerstäuben von Zinkdraht in destilliertem Wasser im Lichtbogen von 110 Volt Gleichstrom hergestellt wurde<sup>4</sup> und nach dem Filtrieren eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit darstellte, zeigte bei der Bestrahlung eine trüb bläuliche Farbe, wobei allerdings in Betracht gezogen werden muß, daß in diesem — wenig haltbaren — Sol auch Zinkoxyd vorhanden sein wird.

## 2. Lösliche Zinksalze.

a) Festes Zinksulfat erscheint ebenso indifferent wie seine zehntelnormale wässerige Lösung. Eine kaltgesättigte Zinksulfatlösung zeigte eine schwache, bläuliche Lumineszenz. Sie war, offenbar durch hydrolytisch abgespaltenes Zinkhydroxyd, etwas getrübt. Erwähnt zu werden verdient, daß Lösungen, die man durch Verdünnen einer konzentrierten Lösung herstellt, im Verlaufe von einigen Tagen Niederschläge abscheiden, also ein Verhalten zeigen, das der langsamen Hydrolyse des Eisenchlorides entspricht. Die so entstandenen, wahrscheinlich aus dem Hydroxyd bestehenden Niederschläge lumineszieren bläulichweiß.

b) Zinknitrat fluoresziert ebensowenig wie seine wässrige Lösung. Dasselbe gilt für Zinkchlorid. In organischen Flüssigkeiten gelöst, verstärkt das Zinkchlorid die schwach milchig-blaue Fluoreszenz von Äther und Methanol, sowie die bläuliche Fluoreszenz von Äthyl-Isobutylalkohol und von Azeton merklich. Diese Wirkung ist bei Propylalkohol geringer, bei Glyzerin<sup>5</sup>, Essigäther und Pyridin unmerklich.

c) Zinkfirnis, in einer Proberöhre im durchfallenden Lichte betrachtet, erscheint grasgrün und ist dadurch

<sup>3</sup> W. R. Dunstan und I. R. Hill, Journ. Chem. Soc. London 99, 1911, II, S. 1861.

<sup>4</sup> G. Bredig, Z. Elektrochem. 4, 1893, S. 514. <sup>5</sup> Erwärmtes Glyzerin fluoresziert wesentlich matter als solches von gewöhnlicher Temperatur.

von dem in der Durchsicht braun erscheinenden Bleifirnis zu unterscheiden. Im auffallenden Lichte ist die Lumineszenz beider Firnisse und die des Leinöles recht ähnlich, milchig veilblau.

Durch Fällung von Natriumlinoleat mit Zinksulfat als weiße, schleimige Masse erhaltenes Zinklinoleat erschien unter der Lampe weiß. In Leinöl gelöst, bewirkte es keine Änderung der Lumineszenz. Die erwähnte grüne Lumineszenz trat aber auf, als Zinkresinat im Leinöl aufgelöst wurde.

Kirchhof berichtet, daß der Eintritt von Zink Substanzen, die nicht oder nur schwach fluoreszieren, zu starken Fluorophoren macht und führt Chinosol als Beispiel an<sup>6</sup>. Aus den von uns angestellten Versuchen geht hervor, daß der Zusatz einer verdünnten Zinksalzlösung (z. B.  $5\text{ cm}^3\text{ }1/500$  normale Lösung) zu einer alkalischen Chinosollösung eine starke grünlichgelbe Fluoreszenz bewirkt, während eine 1%ige Chinosollösung nach Zusatz von Zinksulfat nur ganz schwach kreß luminesziert. Dieses Verhalten zeigt jedoch nicht nur das Zink; verschiedene  $1/10$  normale Metallsalzlösungen wurden mit einem Tropfen einer 1%igen Chinosollösung und hierauf mit  $1/10$  normaler Natronlauge versetzt: die in der Kupri-, Silber-, Mercuri- und Mercurolösung entstandenen Niederschläge lumineszierten nicht, dagegen zeigten ein mehr oder weniger ähnliches Verhalten wie Zink:

Kadmium und Magnesium (gelb),  
Blei (hellgelb) und  
Zinn (hellkreßgelb).

Eine quantitative Mikrobestimmung des Zinks gründet sich auf die grüne Fluoreszenz, welche Zinksalze bei Gegenwart von Urobilin zeigen<sup>7</sup>.

### 3. Zinkhydroxyd.

Fällt man eine wässrige Zinklösung mit Kalilauge oder Ammoniak und betrachtet das entstandene Zinkhydroxyd im Dunkelultraviolett, so beobachtet man; je nach der Fällungsbedingung und je nach dem Alter des Niederschlages, hellbläuliche, graue oder mehr oder weniger kreßfarbene Lumineszenzen. Das Auftreten der letzteren ist an einen gewissen Alkalimindestzusatz gebunden. Die bläuliche Lumineszenz kalt gefällter Hydroxyde geht beim Erhitzen in der Fällungsflüssigkeit auf  $100^\circ$  in Kreß über, sie ist aber bei Siedehitze nur schwach ausgeprägt und erst nach der Abkühlung gut zu beobachten.

Über die Lumineszenz der kolloiden Zinkhydroxydsysteme soll nach Abschluß weiterer Versuche an anderer Stelle berichtet werden.

<sup>6</sup> F. Kirchhof, Kautschuk 4, 1928, S. 24. <sup>7</sup> R. E. Lutz, cit. nach Chem. Centr. 1925, II, S. 1545.



Die Lumineszenz des Zinkhydroxyds läßt sich analytisch verwerten, wenn es sich darum handelt, einen Hydroxydniederschlag als Zinkhydroxyd zu identifizieren; man braucht dann nur die mit der etwa äquivalenten Menge, z. B.  $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge versetzte Lösung zum Sieden zu erhitzen und kann auf die Gegenwart von Zink schließen, wenn der Niederschlag nach dem Abkühlen vor der Quarzlampe kreß erscheint.

Eine Lösung von Zinkhydroxyd in überschüssiger Lauge zeigt keine Lumineszenz.

Die Lumineszenzfarbe des kristallisierten Zinkhydroxyds, dargestellt nach Ville<sup>8</sup> durch Eintragen von Zinkkarbonat in die doppelte Menge  $\frac{1}{10}$ normaler Natronlauge war kreß.

Zur Herstellung von möglichst reinem Zinkhydroxyd wurden  $100\text{ cm}^3$  einer  $\frac{1}{5}$ normalen Zinksulfatlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit einer unzureichenden Menge  $\frac{1}{5}$ normaler Natronlauge gefällt und hierauf so lange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis Bariumchlorid nur mehr eine schwache Trübung gab. (Vollständig werden die adsorbierten Ionen erst nach wochenlangem Waschen entfernt<sup>9</sup>.)

Der feuchte Hydroxydniederschlag erschien unter der Lampe ebenso bläulichweiß, wie der lufttrockene und der bei  $120^\circ$  getrocknete, dagegen erschien der bei  $150^\circ$  bis zum konstanten Gewicht getrocknete Niederschlag hellkreß. Das durch Trocknen des Zinkhydroxyds entstandene Zinkoxyd hält noch etwa 0.06% Wasser fest, das erst durch Glühen auszutreiben ist<sup>10</sup>. Wurde der Niederschlag längere Zeit geglüht, so ging die Lumineszenz in Grüngelb über.

#### 4. Z i n k o x y d.

Auf die Lumineszenz von Zinkoxyd wurde erstmalig von Robl<sup>11</sup> hingewiesen. Die Lumineszenz von Zinkoxydproben verschiedener Herkunft und der mannigfachen Handelszinkweißsorten ist recht verschieden<sup>12</sup>. Sie kann schwach braunrosa, ockerfarben, lebhaftkreß, graugelb und lebhaft grünlichgelb sein, welch letzteres Verhalten die gangbarsten Handelsorten zeigen.

Die Untersuchungsergebnisse, soweit sie „Zinkweiß“ als solches betreffen, sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden.

a) Eine Probe von Zinkit (rote kristalline Masse) zeigte auch nach dem Pulvern keine Lumineszenz.

b) Zinkoxyd, Merck, pro Analyse, zeigt ein mattes Hellgelbbraun, Zinkoxyd anderer Herkunft ein da-

<sup>8</sup> I. Ville, Compt. rend. 101, 1885, S. 375. <sup>9</sup> Fricke und Ahrndts, Z. anorg. Chem. 134, 1924, 334. <sup>10</sup> A. Gutbier und H. R. Barfusz-Knochendöppel, Z. anorg. Chem. 176, 1928, S. 363. <sup>11</sup> R. Robl, Z. ang. Chem. 39, S. 608. <sup>12</sup> A. Eibner, L. Widenmayer und A. Stojs, Farbenztg. 31, 1926, S. 2399. K. Schmidinger, Farbenztg. 31, 1926, S. 2451. F. Kirchhof. l. c.

von zu unterscheidendes Braungelb, ein unreineres Zinkoxyd erschien ockerfarben, Zinkoxyd purissimum, Ph. A. VIII, via humida paratum, hellgrüngelb. Zu Zinkoxyd verbranntes chemisch reines Zink (flaumige Masse) war innen hellgelb, oberflächlich mattorange.

Zinkoxyd aus Zinknitrat erscheint nach schwachem Glühen kreß. Glüht man chemisch reines Zinkoxyd vor dem Gebläse (10 Min.), so zeigt es einzelne gelbe Stellen, glüht man noch länger, so leuchtet die ganze Masse gelb, eine Erscheinung, die bei allen vorher kreß leuchtenden Zinkoxydsorten zu erreichen ist. Kristallisiertes Zinkoxyd, erhalten aus Merck'schem Zinkoxyd in weißen Nadeln und Kristallskeletten, leuchtete schwachgelb<sup>13</sup>.

In einem Schamottetiegel niedergeschmolzenes Zinkoxyd zeigte keine Lumineszenz.

Das Lumineszenzvermögen des Zinkoxyds nimmt mit zunehmender Temperatur rasch ab. Schon eine zum Sieden erhitzte, wässrige Aufschlämmung fluoresziert nur mehr schwach. Trocken erhitztes Zinkoxyd (via humida paratum) erscheint bei 130° schwach graubraun, bei weiterem Erhitzen zunehmend dunkler, bei etwa 300° schließlich vollkommen schwarz.

### Kolloides Zinkoxyd

(electrocolloidale Heyden, mit zirka 0.06% ZnO) zeigt nur schwache Lumineszenz. Wahrscheinlich handelt es sich hier in erster Linie um Tyndall-Licht.

	Konz.	Eigenfarbe	Fluoreszenzfarbe im	
			durchfallenden	auffallenden Licht
<i>a</i>	un- verdünnt	rötlichgelb, opalisierend	grünlichgelb	milchig, grüner Stich
<i>b</i>	1:1	schwach gelb	schwach grünlichgelb	milchig
<i>c</i>	1:10	bläulich	bläulichweiß	milchig, bläulicher Stich
<i>d</i>	1:100	farblos	farblos	farblos

(Die Angaben beziehen sich auf Proberöhrenvoluminas.)

<sup>13</sup> Die Kristallisation wurde durch mehrstündiges Erhitzen des Oxydes auf etwa 1200° im Elektromuffelofen erreicht. Das Oxyd war bei dieser wenig unterhalb des Schmelzpunktes (nach Cussak, N. Jahrbuch für Mineralogie, 1899, I, S. 196, 1260° für Rotzinkerz) liegenden Temperatur innerhalb des Tiegels sublimiert.

Die Vermutung, daß die Lumineszenz des Zinkoxyds von geringen Verunreinigungen stamme, ist unwahrscheinlich, denn man kann alle Fluoreszenzerscheinungen aufeinanderfolgend an einem Präparate erhalten, wenn man von chemisch reinen Zinksalzlösungen ausgeht, das Hydroxyd mit Alkalien ausfällt, trocknet, glüht und schließlich schmilzt. Übrigens ist auch bekannt, daß das Zinkoxyd als solches eine photochemisch sehr aktive Verbindung ist.

### 5. Zinkkarbonat.

$\text{ZnCO}_3$ , Kahlbaum, bleibt unter der Lampe dunkel.

Basisches Karbonat, durch Fällung von kalter  $\frac{1}{10}$ normaler Zinksulfatlösung mit überschüssigem Natriumkarbonat als durchscheinender, flockiger Niederschlag erhalten, ist indifferent. Siedet man nach der Fällung, so ist die Lumineszenz des nun weißen und dichteren Niederschlages hellkreß.

Bemerkenswert ist das Verhalten der entsprechenden Minerale:

#### Smithonit, $\text{ZnCO}_3$ <sup>14</sup>.

	Herkunft und Kennzeichen	Fluoreszenz
<i>a</i>	Spat von Laurion, glasig-fettglänzend	violettgrau
<i>b</i>	sinterige Röhre, Laurion	violettgrau mit gelben Flecken
<i>c</i>	Spat von Raibl	grau, hellkreß leuchtende Stellen
<i>d</i>	derber Zinkspat, unrein	dunkelbraun

Die Fluoreszenz von Hydrozinkit ( $5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )<sup>15</sup> bei Bestrahlung mit (unfiltriertem) ultraviolettem Lichte ist bereits Kunz und Baskerville<sup>16</sup> aufgefallen, die berichten, daß die bläuliche Fluoreszenz einer Hydrozinkitstufe von Algier so charakteristisch war, daß sich dieser von allen untersuchten 13.000 Mineralen unterscheiden ließ.

Die von uns untersuchten Hydrozinkitstufen zeigten im allgemeinen bläulichweiße, intensive Fluoreszenz, doch waren auch Stücke darunter, die kreß fluoreszierten.

<sup>14</sup> s. auch L. I. Spenser, Mineralog. Magazine, 21, 1927, S. 388. <sup>15</sup> K. Kraut, Z. anorg. Chem. 13, 1897, S. 1. <sup>16</sup> G. F. Kunz und Ch. Baskerville, Chem. News, 89, 1904, T. 1.



## Hydrozinkit.

	Fundort und Kennzeichen	Fluoreszenz
<i>a</i>	Raibl, stalaktitisch-schalig	Oberfläche ungleichmäßig orangebraun, verletzte Stellen bläulichweiß
<i>b</i>	Raibl, traubig	schmutzigbraun, Bruchflächen hellbläulich
<i>c</i>	unbekannter Herkunft, dünner, sinteriger Überzug	kreß
<i>d</i>	Mies, traubig	Oberfläche deutlich blaßkreß, Bruchflächen der radiale Struktur zeigenden Stalaktiten hellbläulichweiß <sup>17</sup>
<i>e</i>	Bleiberg	hellviolettblau
<i>f</i>	Bleiberg-Kreuth, kreideweiß	leuchtendweiß mit bläulichem Stich

## 6. Zinkzyanid.

$\text{ZnCy}_2$  fluoresziert im lufttrockenen Zustande violett, Zinkzyanidhydrosol schwach violettblau.

Kaliumzinkzyanid,  $\text{K}_2\text{ZnCy}_4$ , leuchtet lebhaft hellviolett. Wiederholt mit destilliertem Wasser ausgekochtes Zinkzyanid fluoreszierte kreß. (Vielleicht kann man daraus auf Hydrolyse zu Zinkhydroxyd schließen.)

Auch das Oxalat, Phosphat, Silikat, das Zinkgelb (Zinkchromat) und das Zinkgrün (Kobaltgrün) wurden untersucht; sie verhielten sich alle indifferent.

## 7. Zinksulfid.

Je  $5\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normaler  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung wurden mit wechselnden Mengen  $\frac{1}{10}$ normaler  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung bei Zimmertemperatur versetzt. Die Proben verhielten sich wie folgt:

$\text{cm}^3 \text{Na}_2\text{S}$	Fluoreszenz
1	weiß
2	weiß
5	helles, grünstichiges Gelb
10	schwach kreß, die Stärke der Luminiszenz nimmt im Verlaufe von wenigen Minuten zu

<sup>17</sup> Sowohl eine Probe von der äußeren Schichte als auch eine Probe aus der Mitte des Stalaktiten erwiesen sich als doppeltbrechend.

Die Lumineszenz wird ferner auch durch die Konzentration und die Temperatur der Ausgangslösungen beeinflusst.

### Kolloides ZnS (von Heyden).

Festes Präparat: hellbraungelbe Lumineszenz.

Lösung: leuchtend bläulichweiß, milchig; verdünnte Lösung: schwach bläulich.

Die Lumineszenz des Schutzkolloids macht sich stark geltend.

### Zinkblende.

	Herkunft	Fluoreszenz
<i>a</i>	Pfunderenberg, dicht schwarzgrau	schwarz
<i>b</i>	Schneeberg i. Tirol	schwarz
<i>c</i>	Raibl (Schalenblende)	Oberfläche dunkel rotbraun, orange gefleckt; in der Bruchfläche lebhaft kreß gefärbte Adern und Zonen

Eine gemahlene Rohblende von Raibl zeigte ein sehr buntes Bild, in dem kreß leuchtende mit schwarzen und weißen Körnern abwechselten. Eine geröstete Blende zeigte einzelne Teilchen, die lebhaft hellbläulich, rot oder grün leuchteten, wobei es sich wahrscheinlich um die Wirkung geringer Verunreinigungen handelt.

### Zusammenfassung.

Die Lumineszenz der Zinkverbindungen bei Bestrahlung mit dem ultravioletten Licht einer Analysenquarzlampe wird systematisch untersucht.

Dunkel bleiben: Zn, ZnSO<sub>4</sub>, ZnNO<sub>3</sub>, Zinkoxalat, ZnCrO<sub>4</sub>, Zinkphosphat, ZnCl<sub>2</sub>, ZnCO<sub>3</sub>, Zinksilikat, Zinkgrün.

Zinkoxyd fluoresziert je nach der Herkunft und Vorbehandlung von schwach kreß bis grüngelb oder bleibt dunkel.

Kaliumzinkcyanid leuchtet hellviolett.

Gefälltes Zinkhydroxyd, basisches Karbonat und Sulfid zeigen je nach den Fällungsbedingungen verschiedene Lumineszenz (bläulichweiß oder kreß).

Hydrozinkit fluoresziert hell bläulichweiß oder kreß, Schalenblende zonenweise kreß.

Kolloide Lösungen von Zn, ZnO, ZnCy<sub>2</sub> und ZnS zeigen eine schwache und nicht charakteristische Lumineszenz.

Die Lumineszenz des Zinkhydroxyds läßt sich analytisch verwerten.

Verschiedene Umwandlungen, die einer chemischen Prüfung schwer zugänglich sind, lassen sich durch Lumineszenzänderung erkennen.

Die Verfasser sind Herrn Prof. A. Himmelbauer (Universität, Wien) und Herrn Prof. Kölbl (Hochschule für Bodenkultur, Wien) für die Überlassung von Mineralstufen sowie der Firma von Heyden, Radebeul, für die zur Verfügung gestellten Kolloidpräparate zu Dank verbunden.



# Über Derivate des Phenyläthers

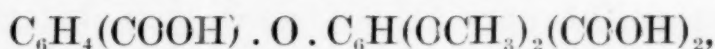
## I. Mono-Nitro-, Amino- und Oxy-Derivate

Von  
Gunther Lock

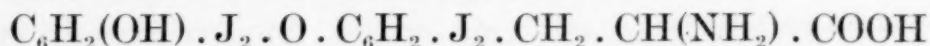
Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Jänner 1930)

In letzter Zeit haben Abkömmlinge des Phenyläthers, besonders Oxyderivate, an Interesse gewonnen, da es gelungen ist, einige von ihnen aus Naturprodukten zu isolieren. So erwiesen sich Abbauprodukte von Alkaloiden, z. B. des Oxyakanthins<sup>1</sup> und des Isochondodendrins<sup>2</sup> als Methoxy-phenyläther-dikarbonsäure  $C_6H_3(OCH_3)(COOH) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$  bzw. Dimethoxy-phenyläther-trikarbonsäure



während ein Hormon, das Thyroxin<sup>3</sup>, durch Synthese als Tetraiod-oxy-phenyläther- $\alpha$ -aminopropionsäure



festgelegt wurde. Außerdem konnte aus dem roten Xanthorrhheaharz eine Verbindung  $C_{13}H_{12}O_2$  isoliert werden, welche wahrscheinlich die Konstitution eines Methoxy-phenyläthers hat. Ein eindeutiger Beweis dafür steht allerdings noch aus<sup>4</sup>.

Gelegentlich Untersuchungen über Halogenphenole wurde eine Substanz von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{10}O_3$  erhalten, welche nur zwei phenolische Hydroxylgruppen enthielt, es war daher naheliegend, ein Phenylätherderivat, nämlich einen Dioxy-phenyläther zu vermuten. Derivate des Phenyläthers sind nur wenig untersucht, anscheinend wegen der seinerzeit schweren Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials. Heute ist Phenyläther nach der Ullmannschen Methode leicht herstellbar<sup>5</sup>, außerdem ist er ein billiges Handelsprodukt geworden, da er in der Riechstoffindustrie Anwendung findet. Von den in erster Linie interessierenden einfachen Oxyderivaten des Phenyläthers sind nur vier bekannt geworden, nämlich *o*-, *p*-, *o o'*- und *p p'*-, und selbst diese sind sowohl hinsichtlich ihrer Bildungsmöglichkeiten als auch ihrer Eigenschaften wenig untersucht worden.

Zur Darstellung von Oxyderivaten stehen hauptsächlich zwei Wege zur Verfügung, erstens die direkte Einführung von Substituenten (praktisch kommt nur die Nitrogruppe in

<sup>1</sup> Späth und Pikel, Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 2251. <sup>2</sup> Faltis und Troller, Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 345. <sup>3</sup> Harington, Biochem. Journ. 20, 1926, S. 300; Chem. Centr. II, 1926, S. 245. <sup>4</sup> Journ. Chem. Soc. London 117, 1920, S. 338; Chem. Centr. III, 1920, S. 353. <sup>5</sup> Ullmann und Sponagel, Ber. D. ch. G. 38, 1905, S. 2211; Liebigs Ann. 350, 1906, S. 83.

Betracht und deren Umwandlung in die Oxyverbindung) und zweitens die Kondensation von Phenolaten mit entsprechenden Halogenbenzolen. Es wurde daher vorerst die Nitrierung des Phenyläthers genauer untersucht. Diejenigen Derivate, welche durch direkte Nitrierung nicht erhalten werden konnten, mußten nach der zweiten Methode hergestellt werden. Um speziell zu Oxyderivaten zu gelangen, kann man von den entsprechenden Nitro-, Amino- oder Methoxy-Körpern ausgehen. Nitroderivate, besonders wenn sie in Form von Nitrophenolaten vorliegen, und dies ist bei der Herstellung der Diderivate meist der Fall, verpuffen leicht und verkohlen dabei das gesamte Reaktionsprodukt, während bei der Kondensation der Aminoverbindungen die Neigung zur Farbstoffbildung sehr störend wirken kann. Der kürzeste Weg, nämlich die Anwendung der Methoxykörper, scheint allgemeiner Anwendung fähig zu sein, wenn auch deren Reaktionsträgheit hinderlich im Wege steht.

Die direkte Anwendung der freien Phenole, ohne Umweg über die Methoxykörper, schien nach den Literaturangaben nicht gangbar zu sein. Es gelang mir aber auf diesem Wege die Darstellung des ortho- und para-Oxy-phenyläthers direkt aus dem Bromphenol und Kaliumphenolat, wenn auch in weniger guten Ausbeuten.

Die direkte Nitrierung des Phenyläthers zu Monoderivaten wurde von Mailhe und Murat<sup>6</sup> durchgeführt, u. zw. mit rauchender Salpetersäure in Eisessiglösung, wobei *p*-Nitrophenyläther vom Schmelzpunkt 56° und ortho-Nitrophenyläther vom Kp<sub>55</sub> 185° erhalten wurden. Einzelheiten über die Reaktionsbedingungen, wie auch Angaben über Ausbeuten wurden nicht gemacht. Vor kurzem haben Lange und Reed<sup>7</sup> durch dieselbe Reaktion para-Nitro-phenyläther in einer Ausbeute von 30% erhalten, neben *p*, *p'*-Dinitro-phenyläther. Ob auch das ortho-Derivat daneben entsteht, wurde nicht angegeben.

Nach meinen Versuchen gelingt die Nitrierung leicht und mit guten Ausbeuten, nur ist die angewandte Eisessigmenge ausschlaggebend für das qualitative Resultat. Man kann nämlich mit der gleichen Menge Phenyläther und Salpetersäure (*d* 1.48) durch Variation der Eisessigmenge entweder nur Mono- oder nur Diderivate herstellen. Zur Darstellung von Mono-Nitro-phenyläther wurden 10–12 Mole Eisessig, bezogen auf ein Mol Phenyläther, angewandt, bei der Dinitrierung bloß 3–4 Mole Eisessig<sup>8</sup>. Bei dazwischenliegenden Eisessigkonzentrationen treten Gemische von Mono- und Di-Derivaten auf. So haben Lange und Reed<sup>7</sup> unter Verwendung von

<sup>6</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 154, 1912, S. 715; Bull. soc. Chim. France (4) 11, S. 415; Chem. Centr. I/2, 1912, S. 1451. <sup>7</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 1926, S. 1069, vgl. auch Anmerkung. <sup>8</sup> Chem. Centr. I, 1926, S. 3393. <sup>8</sup> Die Nitrierung des Phenyläthers in 3–4 Molen Eisessig wird in einer folgenden Arbeit beschrieben werden.



$6\frac{2}{3}$  Molen Eisessig gearbeitet und neben *p*-Nitro-phenyläther auch *p, p'*-Dinitro-phenyläther erhalten<sup>9</sup>.

Bei der Mononitrierung wurden 44% d. Th. para-Nitro-phenyläther und 24% d. Th. ortho-Nitro-phenyläther neben einer zu vernachlässigenden Menge Dinitroprodukt erhalten. Außerdem wurde noch das Auftreten geringer Mengen phenolischer Körper beobachtet, die ihre Bildung anscheinend der oxydierenden Wirkung der rauchenden Salpetersäure verdanken und deren nähere Untersuchung beabsichtigt ist.

In den essigsäuren Mutterlaugen wurden, ebenso wie im rohen Nitro-phenyläther selbst, beträchtliche Mengen Pikrinsäure gefunden, welche durch ihr Färbevermögen und ihren bitteren Geschmack leicht zu erkennen ist. Da der Phenyläther besonders im Hinblick auf etwaigen Phenolgehalt gereinigt wurde, kann die Pikrinsäure nur aus intermediär gebildetem Phenol, also durch Spaltung des Phenyläthers selbst oder eines seiner Derivate, entstanden sein.

Diese Beobachtung ist wegen der sonstigen schweren Spaltbarkeit des Phenyläthers hervorzuheben. Es gab lange Zeit überhaupt kein Mittel, die Spaltung herbeizuführen, während von einigen wenigen Derivaten, welche ortho- und para-ständige Nitrogruppen enthalten, bekannt ist, daß sie durch Amine, wie Ammoniak, Anilin, Hydrazine und Piperidin<sup>10</sup>, verseift werden. Phenyläther selbst wird jedoch selbst durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 250° nicht verändert<sup>11</sup>. Erst in neuerer Zeit wurden zwei Methoden bekannt, mit denen die Spaltung durchgeführt werden kann, nämlich die katalytische Hydrierung bei Gegenwart von Nickel oder Nickeloxyd<sup>12</sup>, wobei unter anderem Zyklo-hexan, Zyklo-hexanol usw., also hydrierte Spaltprodukte, gefaßt werden konnten, und die überaus einfache und glatte Spaltung mit metallischem Natrium bei 180°<sup>13</sup>, wobei Phenol und Benzol erhalten wurde. Ein weiteres Mittel, den Phenyläther aufzuspalten, wurde also

<sup>9</sup> Nach Abschluß der Versuche erschien eine Arbeit, welche sich zum Teil mit demselben Thema beschäftigt, C. M. Suter, Journ. Amer. Chem. Soc. 51, 1929, S. 2581; Chem. Centr. II, 1929, S. 2180, Suter nitriert den Phenyläther, aber nicht in Eisessig, sondern in Essigsäureanhydrid, um die Bildung alkalilöslicher Körper zu vermeiden, bekommt aber dennoch eine geringere Ausbeute an para-Nitro-phenyläther (ca. 33% d. Th.) als bei meiner im Versuchsteil ausführlich beschriebenen Nitrierung in Eisessig, trotzdem bei letzterer auch alkalilösliche Körper entstehen. Außerdem gibt Suter an, nach Kristallisation aus Methanol für *p*-Nitro-phenyläther den Schmp. 57° erhalten zu haben. Wie man sich aber durch diesbezügliche Versuche leicht überzeugen kann, ist der Schmp. nach zweimaliger Kristallisation aus der eineinhalbfachen Menge Methanol unscharf bei 57–58°, nach vorhergehendem Erweichen, während nach noch zweimal wiederholter Kristallisation der scharfe Schmp. 61° (korr.) erhalten wird. <sup>10</sup> Nietzki und Schündelen, Ber. D. ch. G. 24, 1891, S. 3586; Borsche, Ber. D. ch. G. 56, 1923, S. 1488; Chem. Centr. II, 1927, S. 1274 und I, 1929, S. 2878. <sup>11</sup> Hoffmeister, Ber. D. ch. G. 3, 1870, S. 747; Liebigs Ann. 159, 1871, S. 191. <sup>12</sup> Mailhe und Murat, Bull. soc. chim. France (4), 11, S. 122; Chem. Centr. I/1, 1912, S. 905; Ipatiew und Philipow, Ber. D. ch. G. 41, 1908, S. 1001. <sup>13</sup> Paul Schorigin, Ber. D. ch. G. 56, 1923, S. 176; vgl. auch Durand, Chem. Centr. I, 1921, S. 665, bzw. die Berichtigung Schorigins, Ber. D. ch. G. 57, 1924, S. 1627.



in der Salpetersäure gefunden, wobei als Spaltprodukt Pikrinsäure gefaßt werden konnte<sup>14</sup>.

Neben Pikrinsäure wurde noch eine ziemliche Menge Oxalsäure erhalten. Es war naheliegend, anzunehmen, daß die Oxalsäure durch weitere Oxydation der Pikrinsäure entsteht, da nach einer alten Literaturangabe<sup>15</sup> bei andauerndem Kochen von Indigo mit Salpetersäure neben wenig Pikrinsäure viel Oxalsäure gebildet wird, während bei kürzerer Einwirkungs-dauer bedeutend höhere Ausbeuten an Pikrinsäure erhalten wurden. Weitere Versuche in dieser Hinsicht lagen nicht vor. Reine Pikrinsäure in Eisessiglösung, unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Nitrierung des Phenyläthers mit Salpetersäure behandelt, ergab aber keine Oxalsäure. Es muß daher dahingestellt bleiben, welchem Reaktionsprodukt der Nitrierung die Oxalsäure ihre Entstehung verdankt.

Über das Hauptprodukt der Nitrierung, den para-Nitrophenyläther, liegen verschiedene, zum Teil sehr weit auseinanderliegende Schmelzpunktangaben vor. Häussermann und Teichmann<sup>16</sup>, welche vom *p*-Chlor-nitro-benzol ausgehen, geben 61° an, während Mailhe und Murat<sup>6</sup> durch direkte Nitrierung den Schmelzpunkt 56° finden. Jones und Cook<sup>17</sup> arbeiten nach den Angaben von Häussermann und Teichmann und geben den Schmelzpunkt 56° an, während sie, vom *p*-Brom-nitro-benzol ausgehend, zum Schmelzpunkt 123° gelangen, den sie als „wahren“ Schmelzpunkt bezeichnen. In letzter Zeit wurden von Lange und Reed<sup>7</sup> 56–57° (durch direkte Nitrierung) und von Raiford und Colbert<sup>18</sup> 60–61° (aus *p*-Chlor-nitro-benzol) als Schmelzpunkt des *p*-Nitrophenyläthers genannt.

Wie schon Raiford und Colbert vermuten, dürften Jones und Cook mit der Substanz vom Schmelzpunkt 123° nicht *p*-Nitrophenyläther, sondern unverbrauchtes Ausgangsprodukt, *p*-Brom-nitro-benzol, in Händen gehabt haben. Die Stickstoffbestimmung ist nicht beweisend, da beide einen ähnlichen Stickstoffgehalt aufweisen. Das von Jones und Cook erhaltene Sublimat wurde auch von mir beobachtet und erwies sich durch den Mischschmelzpunkt tatsächlich als *p*-Brom-nitro-benzol. Dadurch ist es leicht erklärlich, daß die Autoren angeben konnten, sie hätten Schmelzpunkte von 65° aufwärts bis 123° erhalten.

Von diesen irreführenden Angaben abgesehen, liegen zwei Schmelzpunktangaben vor: 56–57° (durch direkte Nitrierung) und 60–61° (durch Kondensation). Um den Sachverhalt

<sup>14</sup> Eine weitere Phenyläther-Spaltung mit verdünnten Alkalien bei 300° wird von K. H. Meyer und F. Bergius, Ber. D. ch. G. 47, 1915, S. 3155, bei der Phenolbildung aus Chlorbenzol erwähnt, wobei Phenyläther als Nebenprodukt entsteht. Versuche mit reinem Phenyläther sind aber nicht gemacht worden. <sup>15</sup> Blumenau, Liebigs Ann. 67, 1848, S. 115. <sup>16</sup> Ber. D. ch. G. 29, 1895, S. 1446. <sup>17</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1916, S. 1534; Chem. Centr. II/2, 1916, S. 1008. <sup>18</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 1926, S. 2652; Chem. Centr. II, 1926, S. 2894.

zu klären, wurde daher *p*-Nitro-phenyläther nach verschiedenen Methoden hergestellt. Aus *p*-Brom-nitro-benzol hergestellte Substanz zeigt den Schmelzpunkt 61°, während bei der direkten Nitrierung wohl Substanzen vom Schmelzpunkt 56—57° erhalten werden, der aber bei sorgfältiger wiederholter Reinigung auch hier unschwer auf 61° erhöht werden kann<sup>9</sup>. Anscheinend haftet eine Beimengung hartnäckig an, wie ja auch die rötliche oder gelbliche Färbung erst nach wiederholter Kristallisation verschwindet. Außerdem wurde *p*-Nitro-phenyläther noch aus *p*-Dinitro-benzol und Phenolkali hergestellt<sup>10</sup>, wobei ebenfalls der Schmelzpunkt 61° beobachtet werden konnte.

Auch über den Schmelzpunkt des para-Amino-phenyläthers finden sich widersprechende Angaben. Häussermann und Teichmann geben 84° an, während alle Autoren, welche ihr Material durch Reduktion des durch direkte Nitrierung erhaltenen *p*-Nitro-derivates herstellen, 82° beobachten. Jones und Cook finden den Schmelzpunkt 95° und Nollan und Daniels<sup>20</sup> 34°. Durch Reduktion von para-Nitro-phenyläther von konstantem Schmelzpunkt 61° von mir hergestellter *p*-Amino-phenyläther zeigte nach Vakuumdestillation und wiederholter Kristallisation den konstanten Schmelzpunkt 84.5—85°, in guter Übereinstimmung mit den Angaben von Häussermann und Teichmann.

Außer durch direkte Nitrierung wurden ortho- und para-Nitro-phenyläther sowie das hiebei nicht zu beobachtende meta-Derivat unter gleichen Reaktionsbedingungen durch Kondensation von Kaliumphenolat mit den leicht rein zu erhaltenden Brom-nitro-benzolen hergestellt. Das unbequeme Kaliummetall, welches bisher meist angewandt wurde, konnte durch das billige Ätzkali ersetzt werden, ebenso konnten Lösungsmittel, wie sie öfters empfohlen wurden, als unnötig weggelassen werden. Das *o*- und *p*-Brom-nitro-benzol setzten sich unter den angewandten Bedingungen mit guten Ausbeuten um, während das meta-Derivat keinen Nitro-phenyläther, sondern eine wasser- und ätherunlösliche Masse als Reaktionsprodukt gab. Erst Zusatz von geringen Mengen Kupferpulver als Katalysator ergab bei sonst gleichen Arbeitsbedingungen die gewünschte Umsetzung, wie ja auch Ullmann und Sponagel, speziell bei der Darstellung von Phenyläther und *p*-Amino-phenyläther durch Kondensation, die Notwendigkeit des Kupferzusatzes festgestellt haben<sup>5</sup>.

Das *o*-Derivat reagiert schwerer als das *p*-Derivat, da bei ersterem ca. 10% des Ausgangsmaterials unverbraucht zurück-erhalten wurden, während *p*-Brom-nitro-benzol vollständig in Reaktion getreten war. Noch schwerer setzt sich *m*-Brom-

<sup>10</sup> Analog den Angaben des Franz. Pat. 645.963 (Chem. Centr. I, 1929, S. 1508) für das ortho-Produkt. <sup>20</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 1914, S. 1885; Chem. Centr. I/1, 1915, S. 665.



nitro-benzol mit Phenolkali und Kupfer um, da ca. 30% des Ausgangsmaterials unverbraucht zurückerhalten wurden.

Die drei Mono-amino-Derivate des Phenyläthers wurden durch Reduktion der Nitrokörper mit Zinn(II)chlorid und Salzsäure hergestellt und die abgetrennten Zinndoppelsalze mit Lauge zersetzt. Aus dem ortho-Aminoprodukt konnte ortho-Oxy-phenyläther von Gräbe und Ullmann<sup>21</sup> durch Verkochen der Diazolösung nicht erhalten werden. Es trat entweder überhaupt keine Zersetzung ein oder es bildete sich Diphenylenoxyd. Ullmann und Stein<sup>22</sup> stellten daher o-Methoxy-phenyläther durch Kondensation der entsprechenden Methoxykörper her, woraus durch Verseifung mit Aluminiumchlorid o-Oxy-phenyläther erhalten wurde.

Wie schon früher erwähnt wurde, vermochte ich aber auch vom freien ortho-Brom-phenol aus direkt zum o-Oxy-phenyläther zu gelangen. Da man dabei die Methylierung zum Anisol und die Verseifung des Methoxykörpers erspart, wird man die verhältnismäßig geringe Ausbeute (ca. 20% d. Th.) in Kauf nehmen, falls man mühelos und rasch zu o-Oxy-phenyläther gelangen will, zumal wo man das direkt bei der Monobromierung des Phenols durch fraktionierte Destillation vom para-Brom-phenol abtrennbare Gemisch von Phenol und o-Bromphenol verwenden kann, dessen Trennung mit sehr großen Verlusten (80% des Ausgangsmaterials)<sup>23</sup> verbunden ist.

Der bisher nicht beschriebene meta-Oxy-phenyläther wurde durch Verkochung des meta-Phenyläther-diazonium-sulfates hergestellt, während sein Methyläther aus Resorzin-mono-methyläther und in besonders glatter Weise aus meta-Brom-anisol durch Kondensation erhalten wurde. Die Verseifung der Methoxyverbindung wurde wie beim para-Oxyderivat mit Jodwasserstoffsäure durchgeführt. Beide Substanzen sind hochsiedende Flüssigkeiten, welche bisher nicht kristallisiert erhalten werden konnten.

Para-Oxy-phenyläther kann nach Häussermann und Bauer<sup>24</sup> durch Verkochen der Diazolösung gewonnen werden. Da keine Angabe über die dabei erhaltene Ausbeute vorliegt, wurde dieser Versuch wiederholt. Die Diazotierung ist wegen der geringen Löslichkeit der Aminoverbindung bzw. deren Sulfates nur mit großem Zeitaufwand durchzuführen, die Ausbeute ist gering (8% d. Th.) und das Produkt nur unter großen Verlusten völlig zu reinigen. Leichter ist para-Oxy-phenyläther aus der entsprechenden Methoxyverbindung, welche kürzlich von Harington<sup>3</sup> beschrieben wurde, auch in größerer Menge herstellbar, analog der Darstellung des o-Oxy-phenyläthers nach Ullmann und Stein<sup>22</sup>. Die dort angegebene Verseifung mit Aluminiumchlorid gab hier unter

<sup>21</sup> Ber. D. ch. G. 29, 1896, S. 1876. <sup>22</sup> Ber. D. ch. G. 39, 1906, S. 623. <sup>23</sup> Wohleben, Ber. D. ch. G. 42, 1909, S. 4373. <sup>24</sup> Ber. D. ch. G. 29, 1896, S. 2083.



den angewandten Bedingungen keine guten Ausbeuten, nur ca. 9% d. Th., während die halbe Substanzmenge unverändert zurückerhalten wurde, neben einer relativ großen Menge eines harzigen Körpers. Gute Resultate wurden hingegen bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure als Verseifungsmittel erhalten. Aber auch auf direktem Wege, aus dem freien para-Brom-phenol, konnte der *p*-Oxy-phenyläther, analog dem *o*-Derivat, hergestellt werden.

### Zusammenfassung.

Phenyläther wurde zu Monoderivaten nitriert, wobei 44% der theoretischen Ausbeute an para-Nitro-phenyläther und 24% ortho-Nitro-phenyläther erhalten wurden. Als Nebenprodukte traten Oxalsäure und Pikrinsäure auf, letztere in einer Ausbeute von 8% d. Th. (unter Annahme der Spaltung).

Phenyläther und seine drei mono-Nitro-derivate wurden unter einander ähnlichen Bedingungen aus den entsprechenden Bromprodukten durch Kondensation mit Phenol und Ätzkali hergestellt. Para-Brom-nitro-benzol war vollständig in Reaktion getreten, während vom Brombenzol und ortho-Brom-nitro-benzol nicht in Reaktion getretene Mengen zurückerhalten wurden. Meta-Brom-nitro-benzol reagiert unter Bildung von *m*-Nitro-phenyläther überhaupt erst nach Zusatz von Kupfer, und auch dann noch schwerer als das ortho-Derivat. Para-Nitro-phenyläther, über dessen Schmelzpunkt in der Literatur die widersprechendsten Angaben gemacht werden (56°, 61°, 123°), wurde auf verschiedenen Wegen dargestellt, unter anderem auch aus para-Dinitro-benzol und Phenolkali. In allen Fällen wurde, nach entsprechender Reinigung, der Schmelzpunkt 61° beobachtet. Das Produkt mit dem Schmelzpunkt 123° wurde auch erhalten und durch den Mischschmelzpunkt als para-Brom-nitro-benzol, also unverbrauchtes Ausgangsmaterial, identifiziert.

Aus den Nitroprodukten wurden unter einander gleichen Bedingungen die Aminoderivate hergestellt und die Ausbeuten ermittelt.

Ortho- und para-Oxy-phenyläther konnten durch direkte Kondensation der Bromphenole mit Phenolkali in bequemer, wenn auch unvollständiger Weise erhalten werden. Die günstigsten Bildungsbedingungen wurden ermittelt und von beiden die gut kristallisierenden Benzoate hergestellt. Schließlich wurden auch noch die Bildungsbedingungen des meta- und para-Oxyderivates durch Verkochen der Aminoverbindungen bzw. durch Verseifen der Methoxykörper untersucht.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung des Phenyläthers.

Der als Ausgangsprodukt benötigte Phenyläther wurde nach der Ullmannschen Methode<sup>5</sup>, allerdings in größeren

Ansätzen, hergestellt, die einige Abänderungen nötig machten, zum Teil wurde auch ein Handelsprodukt (Schimmel & Co.) benützt. Bei der Darstellung unter Verwendung von Ätzkali ist es unerläßlich, das heftiges Stoßen hervorrufende Reaktionswasser zu entfernen. Am einfachsten geschieht dies durch Abdestillieren des gesamten Brombenzols. Ein weiterer Vorteil dabei liegt in der für die Reaktion besonders geeigneten lockeren Form, in der das Kaliumphenolat zurückbleibt.

Molekulare Mengen Phenol (94 g), Brombenzol (157 g) und Ätzkali wurden im Ölbad am absteigenden Kühler auf 180–190° erhitzt, bis das Phenolat erstarrt und kein Destillat mehr übergeht. Die mit dem Brombenzol übergegangene Wassermenge betrug 17 cm<sup>3</sup> (anstatt 18 cm<sup>3</sup> d. Th.). Das Brombenzol wurde getrocknet in den Kolben zurückgebracht, mit 0.5 g Kupferpulver versetzt und drei Stunden auf 180–190° (im Bade) erhitzt. Ullmann isolierte den Phenyläther durch Wasserdampfdestillation, aber bei größeren Ansätzen ist dies wegen der schweren Flüchtigkeit zu zeitraubend. Daher wurde das erkaltete Reaktionsprodukt mit 150 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt, um das Bromkali in Lösung zu bringen, und absitzen gelassen. Die obere Schichte, den Phenyläther enthaltend, wurde mit viel Äther verdünnt und filtriert. Die untere Schichte wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden mit Lauge und Wasser gewaschen und eingeeengt. Der Rückstand wurde fraktioniert destilliert. Es wurden erhalten: 30 g Brombenzol und 115 g Phenyläther, d. s. 84% d. Th.

#### Nitrierung des Phenyläthers zu Monoderivaten.

Der Reinheit des verwendeten Phenyläthers, insbesondere bezüglich seiner Phenolfreiheit, wurde besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Konstant siedender Phenyläther wurde einige Male mit verdünnter Natronlauge gewaschen und fraktioniert destilliert, wobei die gesamte Menge innerhalb eines Grades übergeht, Kp<sub>751</sub> 254° (korr.).

85 g (½ Mol) Phenyläther wurden in 300 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und am siedenden Wasserbade mit einer erkalteten Mischung von 250 g Salpetersäure ( $d = 1.48$ ) und 300 cm<sup>3</sup> Eisessig in Teilen zu je 50 cm<sup>3</sup> versetzt. Die Reaktion setzt erst nach einiger Zeit ein, welche durch Aufsieden und am Ausstoßen nitroser Dämpfe verfolgt werden kann. Insgesamt wurde innerhalb zweier Stunden nitriert und weitere 2½ Stunden am Wasserbad erhitzt, dann wurde mit 2 l Wasser verdünnt und über Nacht absitzen gelassen.

Das ausgefallene rote Öl wurde von der darüberstehenden gelbgrünen Flüssigkeit abgetrennt, mit Wasser gewaschen und in 500 cm<sup>3</sup> Äther gelöst und dreimal mit je 50 cm<sup>3</sup> 10%iger Kalilauge gewaschen, wobei eine gelbe Fällung erhalten wird.



Schließlich wurde noch mit Wasser gewaschen, mit Chlorkalzium getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieben 76 g Rückstand (A).

Die vom öligen Reaktionsprodukt abgetrennte essigsaure Lösung samt dem Waschwasser wurde am Wasserbad zur Trockene verdampft und über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden 21 g Rückstand erhalten (B).

Die alkalischen Waschflüssigkeiten wurden ausgeäthert, um von eventuell noch anhaftenden neutralen Bestandteilen abzutrennen, und mit verdünnter Schwefelsäure einige Zeit am Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurden durch Absaugen 13 g Rückstand erhalten (C).

#### Verarbeitung von A.

Dieser beim Abkühlen sofort erstarrende Ätherrückstand wurde nach einigem Stehen bei Raumtemperatur auf einer Glassinternutsche abgesaugt, bis die anfangs halbstarre, rote Masse hellgelb und völlig ölfrei war. Wenn die Isolierung der Kristalle ohne vorheriges Waschen mit Kalilauge vorgenommen wird, bekommt man weniger reine, orangerot gefärbte Kristalle. Es wurden 41 g vom Schmelzpunkt  $56^{\circ}$  erhalten. Durch Ausfrieren des Filtrates bei  $-20^{\circ}$  beginnt erst nach mehreren Stunden weitere Substanz auszufallen, die sich beim Auftauen leicht absetzte. Schließlich wurde noch einige Tage mit fließendem Wasser gekühlt, bis keine Zunahme an Kristallen mehr zu beobachten war, welche wieder wie oben isoliert wurden (6 g). Durch weiteres Abkühlen selbst auf  $-80^{\circ}$  konnten keine Kristalle mehr abgetrennt werden. Insgesamt wurden also 47 g *p*-Nitro-phenyläther erhalten, d. s. 44% d. Th. Durch Umkristallisieren aus Methanol steigt der Schmelzpunkt auf  $61^{\circ}$  (korr.)<sup>9</sup>.

0.1658 g Substanz gaben  $9.15 \text{ cm}^3$  bei  $17^{\circ}$  und 745 mm

0.1641 g „ „  $9.7 \text{ cm}^3$  „  $17^{\circ}$  „ 745 mm.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ . Ber.: N 6.5%.

Gef.: N 6.4, 6.8%.

Das abgesaugte Öl, aus welchem durch Ausfrieren keine Kristalle mehr zu isolieren waren, wurde im Vakuum destilliert. Es wurden 26 g *o*-Nitro-phenyläther vom  $K_{p_{12}}$  188—189 $^{\circ}$  erhalten, d. s. 24% d. Th.

0.1668 g Substanz gaben  $10.0 \text{ cm}^3$  bei  $18^{\circ}$  und 741.5 mm

0.1990 g „ „  $11.4 \text{ cm}^3$  „  $18.5^{\circ}$  „ 747.7 mm.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ . Ber.: N 6.5%.

Gef.: N 6.8, 6.6%.

Zur weiteren Identifizierung wurde das Vakuumdestillat (24 g) durch Reduktion der alkoholischen Lösung mit Zinn (II)-chlorid und Salzsäure auf übliche Weise in das Aminprodukt umgewandelt und dieses durch Vakuumdestillation gereinigt.



Ausbeute 18.5 g, d. s. 90% d. Th. Dieses Aminoprodukt kristallisiert langsamer und weniger vollständig als reiner *o*-Amino-phenyläther, es scheint mit etwas para-Aminoderivat vermengt zu sein. Durch Umkristallisieren aus Ligroin und Absaugen des in der Kälte vollständig erstarrten Aminoproduktes wurden 14 g *o*-Amino-phenyläther vom Schmelzpunkt 40° erhalten. Im Filtrat blieb nach Abdestillieren des Lösungsmittels ein dunkles Öl, wahrscheinlich ein Gemenge der beiden Aminoprodukte.

Außerdem destilliert unter starken Zersetzungserscheinungen noch eine geringe Menge (1 g) eines höher siedenden Anteiles, welcher nach kurzem Stehen völlig erstarrt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol oder Benzol wurden farblose Kristalle vom Schmelzpunkt ca. 96° erhalten. Sie entstehen fast ausschließlich bei der Nitrierung des Phenyläthers unter Anwendung von weniger Eisessig als Lösungsmittel und erweisen sich als Gemenge zweier Dinitro-phenyläther.

#### Verarbeitung von B.

Die gelbgefärbte, etwas klebrige Kristallmasse wurde mit Chloroform erschöpfend ausgekocht, wodurch von einem unlöslichen Körper abgetrennt wurde. Die Hälfte der Chloroformextrakte wurde eingedampft und der Rückstand aus kochendem Wasser umkristallisiert. Es wurden 5.8 g Pikrinsäure vom Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 119° erhalten. Weitere Kristallisationen hatten keine Erhöhung des Schmelzpunktes mehr zur Folge, da eine geringe Verunreinigung hartnäckig anhaftete und nur unter großen Verlusten abzutrennen ist. Leicht aber gelingt die Reinigung und Identifizierung als Naphthalinpikrat.

Die andere Hälfte der Chloroformextrakte wurde auf 75 cm<sup>3</sup> eingeeengt und noch warm mit einer Lösung von 3.5 g Naphthalin in 10 cm<sup>3</sup> Chloroform versetzt. Beim Erkalten fallen grüngelbe Kristalle aus, welche sofort schmelzpunktrein sind. Aus den Mutterlaugen können leicht weitere Mengen gewonnen werden. Insgesamt wurden 7.5 g Naphthalinpikrat vom Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 151° (korr.) erhalten.

Die bei den Chloroformextraktionen unlöslich zurückbleibende Kristallmasse (8 g) wurde mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser erwärmt und von geringen unlöslichen Anteilen abfiltriert. Im Filtrat fallen beim Erkalten etwas gelbgefärbte Kristalle aus, welche nach dem Trockensaugen mit Chloroform farblos gewaschen wurden: 7 g vom Schmelzpunkt ca. 100°. Die Substanz enthält Kristallwasser und wurde daher im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet: Es wurden 5 g wasserfreie Oxalsäure vom Schmelzpunkt 189–190° (unter Zersetzung) erhalten.

0·2188 g, 0·2186 g, 0·2070 g Substanz verbrauchten 48·5 cm<sup>3</sup>, 48·2 cm<sup>3</sup>, 45·8 cm<sup>3</sup> n/10 Kalium-permanganat.

Gef.: 0·2184 g, 0·2171 g, 0·2060 g Oxalsäure, d. s. 99·88%, 99·32%, 99·54% der Einwaage.

### Verarbeitung von C.

Die braune, von gelben Kristallen durchsetzte Masse wurde mit 150 cm<sup>3</sup> Wasser ausgekocht und heiß filtriert, bis das Filtrat ölfrei war. Nach noch zweimaligem Auskochen mit je 50 cm<sup>3</sup> Wasser wurden die vereinigten wässerigen Extrakte wie früher auf Pikrinsäure aufgearbeitet, wobei 7 g erhalten wurden. Als Rückstand bleibt eine braune, unter heißem Wasser schmelzende Masse, welche beim Erkalten erstarrt. Durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser können die letzten Reste Pikrinsäure entfernt werden. Die nähere Untersuchung dieser Substanz, vermutlich handelt es sich um ein Nitro-oxy-Derivat des Phenyläthers, ist im Gange.

### Einwirkung von Salpetersäure auf Pikrinsäure.

22·9 g Pikrinsäure wurden in 150 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und in der bei der Nitrierung des Phenyläthers angegebenen Weise mit einer Mischung von 150 g Salpetersäure ( $d = 1·48$ ) und 150 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt. Dann wurde weitere 2½ Stunden am Wasserbad erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser wurde keine Fällung erhalten, daher wurde zur Trockene verdampft. Der trockene Rückstand bestand aus 20·6 g Pikrinsäure, welche in 250 cm<sup>3</sup> Chloroform vollständig löslich war. Es war also keine Oxalsäure gebildet worden.

### Ortho-Derivate.

**Ortho-Nitro-phenyläther:** Dieses Derivat wurde von Häussermann und Teichmann<sup>16</sup> aus *o*-Chlor-nitro-benzol und Phenolkali bei Gegenwart von überschüssigem Phenol hergestellt, während Jones und Cook<sup>17</sup> von *o*-Brom-nitro-benzol ausgehen. Inwieweit sich beide Reaktionen umsetzen, ist nicht angegeben, nur bei Anwendung von metallischem Natrium soll die Ausbeute „quantitativ“ sein.

16 g Ätzkali wurden unter Erwärmen in 24 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) Phenol gelöst und mit 50·5 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) *o*-Brom-nitro-benzol (dargestellt nach Ullmann<sup>25</sup>) versetzt und drei Stunden im Ölbad auf 180—190° erhitzt. Die Reaktion geht schon bei viel tieferer Temperatur vor sich, doch sollte bei gleicher Temperaturverhältnissen der Grad der Umsetzung bei allen drei Nitro-brom-benzolen bestimmt werden. Das erkaltete Reak-

<sup>25</sup> Ber. D. ch. G. 29, 1896, S. 1878.



tionsgemisch wurde mit Äther verrührt, filtriert und mit Lauge gewaschen und der Äther abdestilliert<sup>26</sup>.

Ausbeute: 41 g *o*-Nitro-phenyläther und 5 g unverbrauchtes *o*-Brom-nitro-benzol, d. s. 87% d. Th.

*Ortho*-*Amino*-phenyläther wurde nach Ullmann<sup>26</sup> hergestellt, jedoch wurde die Zerlegung des Zinn-doppelsalzes mit Schwefelwasserstoff und Einengen des Filtrates im Schwefelwasserstoffstrom durch die Zersetzung durch Ätzalkalien ersetzt, wonach durch Ausäthern das Amino-produkt leicht isoliert werden kann. 21.5 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) Nitro-körper gaben 13.5 g Aminoprodukt vom Schmelzpunkt 43°, d. s. 74% d. Th. Weitere Mengen können noch durch Aufarbeiten der Mutterlauge auf dieselbe Art erhalten werden (siehe Reduktion des para-Nitro-phenyläthers).

*Ortho*-*Oxy*-phenyläther<sup>27</sup>: 18 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) *o*-Brom-phenol, 10 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) Phenol und 12 g Ätzkali ( $\frac{1}{5}$  Mol) wurden unter Zusatz von 0.5 g Kupferbronze im Ölbad unter Rückfluß zwei Stunden auf 180–200° erwärmt. Bei 150–160° beginnt unter Blasenbildung die Einwirkung. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Zuerst geht Phenol über, später ein bald erstarrendes Öl und schließlich farblose Kristalle. Fast die gesamte angewandte Phenolmenge wurde unverbraucht zurückerhalten (ca. 9 g). Die Ausbeute an *o*-Oxy-phenyläther nach Kristallisation der Kristalle aus Ligroin beträgt 0.5 g, d. s. ca. 3% d. Th. Als Wasserdampfdestillationsrückstand blieben ca. 9 g einer braunen amorphen Masse, die ihre Bildung wahrscheinlich einer Zersetzung des Kalium-*o*-brom-phenolates verdankt, denn das zurückgewonnene Phenol war frei von Brom-phenol. Es war also das *o*-Brom-phenol in die amorphe braune Masse übergegangen.

Es erwies sich als zweckmäßig, die Kondensation des *o*-Brom-phenols mit Phenol-kali unter Anwendung von überschüssigem Phenol vorzunehmen, eine weitere Steigerung der Ausbeute konnte durch allmählichen Zusatz des *o*-Brom-phenol-kalis erreicht werden. Bei Anwendung von 30 g Phenol bei sonst ganz gleichen Bedingungen wurde fast die sechsfache Ausbeute erhalten, nämlich 2.8 g *o*-Oxy-phenyläther, d. s. 15% d. Th. Bei allmählichem Eintragen des *o*-Brom-phenol-kalis in sechs Teilen wurden 3.8 g *o*-Oxy-phenyläther erhalten, d. s. 20% d. Th.

Der so erhaltene *o*-Oxy-phenyläther zeigt den Schmelz-

<sup>26</sup> Wie vorher an reiner, vakuumdestillierter Substanz versucht wurde, ist *o*-Nitro-phenyläther bei gewöhnlichem Druck ohne wesentliche Zersetzung destillierbar. Aus 26 g wurden 25.1 g dunkelgefärbtes Destillat erhalten. <sup>27</sup> Die Darstellung des *o*-Oxy-phenyläthers wie auch die Isolierung der Pikrinsäure wurde von Fritz Asinger mitbearbeitet.



punkt 100—104°, durch einmaliges Kristallisieren aus Ligroin war er völlig rein, Schmelzpunkt 106—107°<sup>22</sup>.

**Darstellung des Methyläthers:** 4 g *o*-Produkt wurden in verdünnter Kalilauge (enthaltend 1 g Ätzkali) gelöst und mit 3 g Dimethylsulfat nach und nach versetzt. Unter Erwärmung fällt der Methyläther als farblose Kristallmasse aus, welche nach dem Absaugen durch Kristallisation aus Ligroin gereinigt wurde, Schmelzpunkt 78—79° in Übereinstimmung mit Ullmann und Stein<sup>22</sup>.

**Darstellung des Benzoates:** 2 g *o*-Oxy-Derivat wurden auf ähnliche Weise mit 0.6 g Ätzkali und 1.5 g Benzoylchlorid benzoyleiert. Das ausfallende Benzoat war ölig und wurde daher durch Ausäthern isoliert. Der Ätherrückstand zeigte anfangs keine Neigung zur Kristallisation, erst nach mehrmonatlichem Stehen war er gänzlich erstarrt. Auch durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wird er nur ölig erhalten, erstarrt aber beim Impfen sofort. Ausbeute 1.9 g, d. s. 80% d. Th., vom Schmelzpunkt 48.5° (korr.).

0.1012 g Substanz gaben 0.2919 g CO<sub>2</sub> und 0.0445 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber.: C 78.6, H 4.8%.

Gef.: C 78.7, H 4.9%.

### Meta-Derivate.

**Meta-Nitro-phenyläther** wurde von Ullmann und Sponagel<sup>5</sup> aus *m*-Brom-nitro-benzol, metallischem Kalium gelöst in überschüssigem Phenol und Kupfer erhalten. Ullmann und Sponagel empfehlen ausdrücklich überschüssiges Phenol und Vermeidung hoher Temperaturen, sie erhitzen drei Stunden auf 150° und eine halbe Stunde auf 180°. Wie gefunden wurde, ist das metallische Kalium durch Ätzkali ersetzbar, außerdem braucht man kein überschüssiges Phenol anzuwenden und Arbeiten bei höherer Temperatur (200 bis 220°) setzt die Ausbeute nicht herab. Ein Unterschied gegenüber der Darstellung des *o*- und *p*-Derivates liegt nur in der Notwendigkeit, mit Kupfer zu arbeiten. Bei einem ganz analog wie beim *o*-Derivat durchgeführten Versuch wurde eine wasser- und ätherunlösliche Masse, welche am Wasserbad nicht niederschmolz, erhalten, während durch Zusatz von ½ g Kupfer glatte Reaktion unter Bildung von *m*-Nitro-phenyläther eintrat. Bei der Fraktionierung wurden 15 g unverbrauchtes Ausgangsprodukt und 28 g *m*-Nitroprodukt erhalten, d. s. 74% d. Th. Auch das meta-Derivat kann bei gewöhnlichem Druck, aber unter Dunkelfärbung des Destillates destilliert werden. Im übrigen färben sich auch helle, vakuumdestillierte *o*- und *m*-Derivate beim Stehen in verschlossenem Glase völlig dunkel. Bei einem Kontrollversuch mit dem doppelten Ansatz (½ Mol), bei dreistündigem Erhitzen auf 200—220° wurden 61 g *m*-Nitro-

phenyläther und 25 g Ausgangsprodukt erhalten, d. s. 75% d. Th.

Auf das Waschen der ätherischen Lösungen mit Lauge, speziell im Hinblick auf die Angabe von U l l m a n n und S p o n a g e l, überschüssiges Phenol anzuwenden, ist besonders Gewicht zu legen. Bei allen Versuchen, mit oder ohne besonderen Phenolüberschuß, bei welchem das Waschen mit Lauge wegen der meist schlecht erkennbaren Schichten unterlassen wurde, trat bei der Fraktionierung sowohl bei gewöhnlichem Druck als auch im Vakuum, nachdem das Phenol schon abdestilliert worden war, von selbst erfolgende Überhitzung ein, durch welche die Substanz überschäumte bzw. verkohlte.

M e t a - A m i n o - p h e n y l ä t h e r wurde von U l l m a n n und S p o n a g e l<sup>5</sup> durch Kondensation von *m*-Brom-anilin mit Phenol-kali dargestellt. Die Reduktion des *m*-Nitroderivates ist nicht beschrieben, ist aber ähnlich der des *o*-Produktes leicht durchzuführen.

21.5 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) *m*-Nitro-phenyläther wurden in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und in einer Porzellanschale mit einer heißen Lösung von Zinn(II)chlorid (75 g) in 75 cm<sup>3</sup> Salzsäure ( $d = 1.19$ ) versetzt und am kochenden Wasserbad gerührt, bis völlige Lösung eingetreten ist, was nach einer halben Stunde der Fall ist. Durch weiteres Erhitzen wird zur Kristallisation eingengt und die Kristalle abgesaugt. Das Zinndoppelsalz wird wieder mit Lauge zersetzt und die Base mit Äther ausgeschüttelt, wobei nach einiger Zeit eine langsame Blaufärbung der alkalischen Lösung zu beobachten ist, daher wird zweckmäßig rasch ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde im Vakuum destilliert:  $K_{p,11}$  180°, Ausbeute 14.5 g, d. s. 78% d. Th.

M e t a - O x y - p h e n y l ä t h e r : a) Aus *m*-Amino-phenyläther: 46.2 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) *m*-Amino-phenyläther wurden mit 300 cm<sup>3</sup> 10%iger Schwefelsäure versetzt, auf  $-5^\circ$  abgekühlt und mit 16 g Natriumnitrit diazotiert, wobei das anfangs ausgeschiedene, schwer lösliche Sulfat nach und nach fast vollständig in Lösung geht. Die filtrierte klare Diazoniumlösung wurde durch Einfließenlassen in eine auf 130° erhitzte schwefelsaure Kupfersulfatlösung (500 g Schwefelsäure [1:1] und 40 g Kupfersulfat, kristallisiert) verkocht. An der Oberfläche scheidet sich sehr viel dunkles Öl ab, welches von Äther leicht aufgenommen wird. Die ätherischen Lösungen wurden einige Male mit 10%iger Kalilauge gewaschen und die alkalischen Waschflüssigkeiten angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand (25 g) wurde im Vakuum destilliert, wobei der Hauptteil bei 12 mm bei zirka 185° als gelbes Öl überging. Die genauere Fraktionierung wurde bei gewöhnlichem Druck vorgenommen, wobei ein geringer, nach Phenol riechender Vorlauf abgetrennt wurde. Meta-Oxy-phenyläther siedet unzersetzt bei 320° (korr.) bei 743 mm. Es wurden 19 g konstant siedenden Produktes erhalten, d. s. 40% d. Th.



0.1322 g Substanz gaben 0.3748 g CO<sub>2</sub> und 0.0652 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber.: C 77.4, H 5.4%.

Gef.: C 77.3, H 5.5%.

b) Aus Resorzin-mono-methyläther: 12 g Ätzkali werden durch Erwärmen in 25 g ( $\frac{1}{5}$  Mol) frisch destilliertem Resorzin-mono-methyläther in Lösung gebracht, 33 g Brom-benzol und 0.5 g Kupfer hinzugefügt und im Ölbad am Rückflußkühler auf 180–220° drei Stunden lang erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird durch Wasserdampfdestillation in Brom-benzol und *m*-Methoxy-phenyläther einerseits und Resorzin-mono-methyläther andererseits, welcher nach dem Ansäuern durch Ausäthern des Rückstandes zurückgewonnen werden kann, zerlegt. Das Wasserdampfdestillat wird in Äther aufgenommen und der Ätherrückstand fraktioniert destilliert. Auf diese Weise wurden erhalten neben 21 g Brom-benzol und 17 g Resorzin-mono-methyläther 13 g *m*-Methoxy-phenyläther, d. s. 33% d. Th. (bezogen auf  $\frac{1}{5}$  Mol Ausgangsmenge). Ein auf analoge Weise durchgeführter Versuch, bei dem 15 Stunden erhitzt wurde, ergab 18 g *m*-Methoxy-phenyläther, d. s. 45% d. Th. vom Kp<sub>745</sub> 303° (korr.).

0.201 g Substanz gaben 0.2313 g AgJ (Zeisel).

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O(OCH<sub>3</sub>). Ber.: CH<sub>3</sub>O 15.5%.

Gef.: CH<sub>3</sub>O 15.2%.

c) Aus *m*-Brom-anisol: 5 g Phenol, 3 g Ätzkali und 8 g *m*-Brom-anisol (dargestellt nach Diels und Bunzl<sup>28</sup>) wurden unter Zusatz von Kupferpulver mehrere Stunden im Ölbad auf 220–250° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde mit Äther versetzt und die ätherischen Extrakte nach dem Filtrieren mit Natronlauge gewaschen, mit Chlorkalzium getrocknet und bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. Neben einem geringen aus *m*-Brom-anisol bestehenden Vorlaufe (0.5 g) wurden 6 g *m*-Methoxy-phenyläther vom Kp<sub>745</sub> 303° (korr.) erhalten, d. s. 75% d. Th.

Verseifung des *m*-Methoxy-phenyläthers: 18 g *m*-Methoxy-phenyläther wurden mit 72 g Jodwasserstoffsäure ( $d = 1.7$ ) unter Zusatz von Tonscherben fünf Stunden am Rückfluß erhitzt. Dann wurde die Jodwasserstoffsäure abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumthiosulfatlösung vom freien Jod befreit, einige Male mit Natronlauge gewaschen und der Äther abdestilliert. Der Rückstand bestand aus 2 g *m*-Methoxy-phenyläther. Die alkalischen Waschflüssigkeiten wurden angesäuert, ausgeäthert und der Ätherrückstand im Vakuum destilliert. Es destilliert bei 185° und 12 mm ein rötliches Öl im Gewichte von 7 g.

0.1246 g Substanz gaben 0.3525 g CO<sub>2</sub> und 0.0618 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber.: C 77.4, H 5.4%.

Gef.: C 77.2, H 5.6%.

<sup>28</sup> Ber. D. ch. G., 38, 1905, 1497.



### Para-Nitro-phenyläther.

Dieses Derivat wurde von Häussermann und Teichmann<sup>16</sup> auf analoge Art wie das ortho-Derivat hergestellt. Kürzlich wurde es auf gleiche Weise von Raiford und Colbert<sup>18</sup> in einer Ausbeute von 66% d. Th. erhalten. Zur Kontrolle des Schmelzpunktes wurde *p*-Nitro-phenyläther außer durch direkte Nitrierung noch auf zwei anderen Wegen von mir hergestellt:

a) Aus *p*-Brom-nitro-benzol: Die Darstellung erfolgte unter gleichen Bedingungen wie die des ortho- und meta-Derivates (ohne Zusatz von Kupfer). Das während der Reaktion im Rückflußkühler sich festsetzende Sublimat wurde aus Alkohol umkristallisiert und zeigte den Schmelzpunkt 125° und einen Mischschmelzpunkt mit reinem *p*-Brom-nitro-benzol von 126°. Der wie früher erhaltene Ätherrückstand wird durch Kristallisation aus Alkohol oder auch durch Destillation gereinigt. Unverbrauchtes *p*-Brom-nitro-benzol wurde nicht beobachtet. Das reine Produkt schmolz scharf bei 61°. Ausbeute: 49 g, d. s. 91% d. Th.

b) Aus *p*-Dinitro-benzol: Die Darstellung auf diesem Wege gelang analog einer kürzlich angegebenen Darstellungsweise von *o*-Nitro-phenyläther<sup>19</sup>. 16.8 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) *p*-Dinitro-benzol, hergestellt aus *p*-Nitranilin<sup>20</sup>, wurden mit Kalium-phenolat aus 10 g Phenol und 7 g Ätzkali drei Stunden im Wasserbade erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde angesäuert und durch Wasserdampfdestillation von Phenol und *p*-Dinitro-benzol befreit. Der Rückstand wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Natronlauge und mit Wasser gewaschen und der Ätherrückstand im Vakuum destilliert. Die Ausbeute ist fast quantitativ (19.5 g). Das sofort erstarrende Destillat konnte durch Kristallisation aus Methanol nicht rein erhalten werden, (es zeigte nach viermaliger Kristallisation den unscharfen Schmelzpunkt 57–58°), wohl aber durch Kristallisation aus Äther (Schmp. 61°).

### Para-Amino-phenyläther.

Häussermann und Teichmann<sup>16</sup> reduzierten das para-Nitro-Derivat mit Zinn und Salzsäure zu para-Amino-phenyläther, während Mailhe und Murat<sup>6</sup> statt Salzsäure Essigsäure anwenden. Viel bequemer ist jedoch die Anwendung von Zinn(II)chlorid.

190 g kristallisiertes Zinn(II)chlorid wurden heiß in 190 cm<sup>3</sup> Salzsäure ( $d = 1.19$ ) gelöst und eine heiße Lösung von 54 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) *p*-Nitro-phenyl-äther vom Schmelzpunkt 61° in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol einfließen gelassen. Die Reaktion ist so heftig, daß man mit fließendem Wasser kühlen muß. Das Reaktionsprodukt

<sup>20</sup> Chapas, Bull. Soc. Chim. de France (4) 41, S. 193; Chem. Centr. I, 1927, S. 2063.

wird in der Porzellanschale zur Kristallisation eingeengt. Die von der Mutterlauge abgetrennten Kristalle wurden, wie beim *o*-Produkt angegeben, mit Lauge zersetzt und ausgeäthert. Die alkalische Lösung färbt sich rasch dunkelblau, daher ist ein großer Alkaliüberschuß zu vermeiden und das Ausäthern rasch durchzuführen. Im übrigen stört die Dunkelfärbung die Schichtentrennung nicht sehr. Der kristallisierte Ätherrückstand wog 33 g, d. s. 72% d. Th.

Durch analoges Aufarbeiten der Mutterlauge, wobei viel größere Laugemengen nötig sind als zur Zersetzung des kristallisierten Zinndoppelsalzes, sind noch weitere 8.5 g Substanz erhältlich. Insgesamt also 90% d. Th. Die Blaufärbung tritt auch hier auf. Sie wurde schon von Ullmann bei der direkten Kondensation erwähnt. Durch Tierkohle sind die gefärbten Beimengungen leicht zu entfernen. Am raschesten gelingt jedoch die Reinigung durch Vakuumdestillation,  $Kp_{10}$  180°, wobei man fast verlustlos ein farbloses Produkt bekommt, welches, aus Ligroin kristallisiert, den Schmelzpunkt 84.5–85° (korr.) zeigt.

#### *p*-Oxy-phenyläther.

a) Aus *p*-Amino-phenyläther: 18.5 g ( $\frac{1}{10}$  Mol fein gepulverter *p*-Amino-phenyläther vom Schmelzpunkt 84.5–85° wurden in 400 cm<sup>3</sup> Wasser und 20 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure ( $d = 1.84$ ) versetzt und unter Kühlung mit fließendem Wasser mit 6.9 g Natriumnitrit in 70 g Wasser diazotiert. Der Nitritzusatz erfolgte nur sehr langsam, da die Diazotierung wegen der Schwerlöslichkeit des Sulfates nur mit sehr geringer Geschwindigkeit verlief (innerhalb 48 Stunden). Das Sulfat geht nach und nach in Lösung, bis auf einen geringen Rest, welcher durch Filtration entfernt wurde. Die klare grünliche Lösung wurde durch langsames Anwärmen am Wasserbad zersetzt, was an der Orangefärbung und Trübung und schließlich an der Ölabscheidung verfolgt werden kann. Die Lösung wurde mit Lauge alkalisch gemacht, filtriert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand, zirka 4 g, wurde nicht näher untersucht, enthält aber unter anderem Phenyläther. Die alkalische Lösung wurde angesäuert, ausgeäthert und der Ätherrückstand, welcher geringe Kristallansätze zeigte, im Vakuum destilliert.  $Kp_{12}$  180–190°. Es wurden 4 g eines beim Erkalten zu einer gelben Kristallmasse erstarrenden Destillates erhalten; durch mehrmaliges Umkristallisieren wurde der Schmelzpunkt auf 83° gebracht, Ausbeute 1.5 g. Diese geringe Schmelzpunktdepression rührt wahrscheinlich von der gelb färbenden Beimengung her, welche nur unter großen Verlusten zu entfernen ist.

b) Aus *p*-Methoxy-phenyläther: 40 g ( $\frac{1}{5}$  Mol) *p*-Methoxy-phenyläther, dargestellt nach Harington aus *p*-Bromanisol, wurden mit der vierfach molekularen Menge Jodwasser-

stoffsäure ( $d = 1.7$ ) mit Tonscherben unter Rückfluß gekocht (drei Stunden) und die überschüssige Säure abdestilliert. Der in Äther aufgenommene Rückstand wurde mit Lauge ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung ergab 5 g unverseiften Methyläther. Die alkalische Lösung wurde angesäuert, mit Natriumthiosulfat vom Jod befreit, ausgesäuert und der Ätherrückstand im Vakuum destilliert.  $Kp_{10}$  175–177°, Ausbeute 22.5 g vom Schmelzpunkt 75°, d. s. 70% d. Th. Nach Kristallisation aus Ligroin wird der Schmelzpunkt 84.5–85° erhalten.

c) Aus *p*-Brom-phenol: 18 g *p*-Brom-phenol, 30 g Phenol, 12 g Ätzkali und 0.5 g Kupfer wurden unter allmählichem Eintragen des *p*-Brom-phenol-kalis auf dieselbe Art, wie es bereits bei *o*-Oxy-phenyläther beschrieben wurde, in Reaktion gebracht. Nach dem Ansäuern wurde Phenol und *p*-Brom-phenol mit Wasserdampf abgetrieben. Der Wasserdampfdestillationsrückstand wurde ausgeäthert und der Ätherrückstand im Vakuum destilliert.

Das schon während der Destillation erstarrende Destillat (6 g) wurde aus Ligroin unter Zusatz von Äther umgelöst. Ausbeute: 5 g *p*-Oxy-phenyläther vom Schmelzpunkt 84°, d. s. 27% d. Th.

Darstellung des Benzoates: 6.2 g ( $\frac{1}{30}$  Mol) *p*-Oxy-phenyläther wurden in verdünnter Lauge (enthaltend 1.4 g Ätznatron) gelöst und im Scheidetrichter mit 5 g Benzoylchlorid versetzt. Das Reaktionsprodukt, farblose kristallinische Brocken, wurde mit verdünnter Lauge gewaschen und aus Alkohol oder Ligroin kristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 97–98° (korr.), Ausbeute 9 g, d. s. 93% d. Th.

0.1153 g Substanz gaben 0.3324 g  $CO_2$  und 0.0523 g  $H_2O$ .

$C_{19}H_{14}O_3$ . Ber.: C 78.6, H 4.8%.

Gef.: C 78.6, H 5.1%.



## Zur Kenntnis von Harzbestandteilen II

## Dehydrierung der Boswellinsäure

Von

Karl Beaucourt

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Jänner 1930)

In der ersten Abhandlung<sup>1</sup> habe ich mitgeteilt, daß aus der Boswellinsäure des Weihrauchharzes  $C_{32}H_{52}O_4$  bei der Destillation im Hochvakuum ein kristallisiertes Triterpen  $C_{30}H_{48}$  entsteht, und Versuche, durch Dehydrierung den aromatischen Grundkörper dieses Kohlenwasserstoffes zu finden, in Aussicht gestellt, über die nun berichtet werden soll.

Von den bis jetzt bekanntgewordenen Dehydrierungsmethoden kamen nur die katalytische und die mittels Schwefels bzw. Selens in Betracht, die sich, soweit die Erfahrungen darüber reichen, dadurch unterscheiden, daß bei dem ersteren Verfahren quartäre Ringkohlenstoffatome der Dehydrierung hinderlich sind<sup>2</sup>, Ringgebilde mit einem solchen Kohlenstoffatom also nicht ins aromatische System übergeführt werden, während im zweiten Falle durch Eliminierung von Alkylgruppen als Mercaptan bzw. der entsprechenden Selenverbindung die Dehydrierung erzwungen werden kann<sup>3</sup>.

Ich führte die Dehydrierung nach beiden Methoden durch, da ein unterschiedlicher Verlauf in obigem Sinne einen Anhaltspunkt für einen Teileinblick in die Konstitution des Moleküls der Boswellinsäure bzw. des ihr zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffes  $C_{30}H_{48}$  liefern hätte können. Als Ausgangsmaterial wählte ich die rohe Boswellinsäure, da die Bereitung des Triterpens verlustreich und in größeren Mengen umständlich ist und übrigens die Bildungsbedingungen des Kohlenwasserstoffes aus dieser — Zersetzung durch erhöhte Temperatur — bei beiden Dehydrierungsverfahren gegeben sind. Im allgemeinen kann gesagt werden, daß ein qualitativer Unterschied in bezug auf die gewinnbaren Dehydrierungsprodukte zwischen den beiden Methoden nicht besteht; jedoch ist die Dehydrierung mit Selen<sup>4</sup> der katalytischen bezüglich der Ausbeute weit überlegen.

<sup>1</sup> Monatsh. Chem. 53 u. 54, 1929, S. 897, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl., 1929, S. 897. <sup>2</sup> N. Zelinsky, Ber. D. ch. G. 56, 1923, S. 1716. <sup>3</sup> K. A. Vesterberg, Ber. D. ch. G. 36, 1903, S. 4200; L. Ruzicka u. E. A. Rudolph, Helv. chim. Acta 10, 1927, S. 916. <sup>4</sup> Über den Vorteil der Verwendung von Selen gegenüber Schwefel vgl. O. Diels u. A. Karstens, Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 2323.

Die Aufarbeitung des Dehydrierungsproduktes geschah in allen Fällen durch Extraktion mit Äther und Benzol und Vakuumdestillation des nach Entfernung der Extraktionsmittel verbliebenen Rückstandes, wodurch die leichter flüchtigen Produkte abgetrennt wurden. So wurden bei 12–13 mm bis ca. 165° siedende Flüssigkeitsgemische erhalten und diese in mehrere Fraktionen zerlegt. Die einzelnen Fraktionen wurden dann getrennt in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure zur Abscheidung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Form ihrer Pikrinsäureadditionsverbindungen versetzt. Aus den bei 12 bis 13 mm bis ca. 120° übergegangenen Anteilen konnten keine Pikrate erhalten werden. Diese Fraktionen bestanden aus nicht dehydrierten Verbindungen von Terpen- bzw. Sesquiterpencharakter und verdankten ihre Entstehung wohl der Einwirkung der erhöhten Temperatur zu Beginn des Dehydrierungsvorganges. Die aus den höher siedenden Fraktionen gewonnenen Pikrate zeigten auch nach dem Umkristallisieren noch recht unscharfe Schmelzpunkte. Sie wurden alle wieder vereinigt und in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe übergeführt. Das so erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch war aber jedenfalls durch diese Operationen größtenteils von den ursprünglich beigemengten nicht aromatischen Produkten befreit und wurde weiterhin einer Fraktionierung über Natrium unterworfen. Bei 9 mm wurden folgende Fraktionen abgenommen:

Fraktion I 137–139°,

Fraktion II 141–143°,

Fraktion III 145–150°.

Aus jeder dieser Fraktionen wurden die Pikrate hergestellt und durch Umkristallisieren aus Methylalkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt gereinigt. Die jeweils reinsten Präparate wurden analysiert. Dabei ergab sich, daß Pikrat I, F. P. 128–129°, orange gefärbte Nadeln, ein Gemisch eines Trimethylnaphthalin- mit einem Tetramethylnaphthalinpikrat (bzw. von Metameren) sein konnte; Pikrat II, F. P. 131–131·5°, orangerote Nadeln, einem Trimethylnaphthalin entsprach und Pikrat III, F. P. 132–133·5°, leuchtend rote Nadeln, in seiner prozentischen Zusammensetzung sehr nahe einem Tetramethylnaphthalinpikrat kam.

O. Brunner<sup>5</sup> hat bei der Dehydrierung des Amyringemenges  $C_{30}H_{50}O$  mit Palladiumkohle einen flüssigen Kohlenwasserstoff erhalten, dessen Pikrat in reiner Form intensiv rot gefärbte verfilzte Nadelchen vom F. P. 131–132° darstellte. Das Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffes stimmte auf die Formel  $C_{13}H_{14}$ , die Analyse lieferte im Kohlenstoffgehalt etwas zu niedrige, im Wasserstoffgehalt um 1% zu hohe Werte. L. Ruzicka, H. W. Huyser, M. Pfeiffer und C. F.

<sup>5</sup> Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 284, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 760.

Seidel<sup>6</sup> hatten ein Jahr später bei der Zersetzung des Amyringemenges durch 1½—2stündiges Erhitzen auf 440 bis 460° im Kohlendioxydstrom (bei 380—400° begann die Zersetzung, ging bei dieser Temperatur aber nur langsam vor sich) neben 50% verkohlter Substanz 28.5% wasserfreies, leicht flüssiges Öl erhalten, wovon ein beträchtlicher Teil der ungefähren Zusammensetzung  $C_{15}H_{26}$  entsprach. Bei der Dehydrierung mit Selen entstand ein Kohlenwasserstoffgemisch, aus dem in sehr geringer Menge ein Naphthalinkohlenwasserstoff über das bei 127—128° schmelzende Pikrat abgeschieden werden konnte. Dieser Naphthalinkohlenwasserstoff bildete sich in besserer Ausbeute bei der direkten Dehydrierung des Amyringemisches mit Selen. Er konnte als Trimethylnaphthalin erkannt werden. Das Pikrat wird als hellorangerot gefärbte Nadelchen vom F.P. 127—128°, das Styphnat als wesentlich heller gefärbt und den F.P. 152—153° aufweisend beschrieben. Später sind L. Ruzicka und A. G. van Veen<sup>7</sup> diesem Trimethylnaphthalin bei der Dehydrierung einer großen Zahl von Sapogeninen begegnet und haben es Sapotalin genannt. Die Identifizierung mit dem aus dem Amyrin gewonnenen Kohlenwasserstoff geschah durch Bestimmung des Schmelz- und Mischschmelzpunktes sowie durch Analyse von Pikrat und Styphnat.

Ein in langen orangeroten Nadelchen kristallisierendes Pikrat vom F.P. 138° erhielten L. Ruzicka und J. R. Hosking<sup>8</sup> bei der Dehydrierung des amorphen ätherlöslichen Harzsäuregemisches des Kaurikopals mit Selen, das durch Mischschmelzpunkt mit dem durch Dehydrierung der Agathendisäure<sup>9</sup> der Kopale erhaltenen identifiziert wurde, jedoch nach diesem Kriterium von dem gleichschmelzenden Pikrat des früher als Methyläthyl-naphthalin<sup>10</sup> angesehenen Kohlenwasserstoffes, das von L. Ruzicka, R. Steiger und H. Schinz<sup>11</sup> bei der Dehydrierung der neutralen Zersetzungsprodukte der Manilakopalsäuren mit Schwefel erstmalig beobachtet wurde und auch aus den Dehydrierungsprodukten des oben erwähnten amorphen Harzsäuregemisches des Kaurikopals gewonnen wurde, verschieden war. (Die Mischprobe schmolz bei 110—115°.)

Aus der bei 12 mm von 125—145° siedenden Fraktion der Dehydrierungsprodukte des Lupeols schieden L. Ruzicka und A. G. van Veen<sup>12</sup> ein rötliches Pikrat vom F.P. 134° ab, das nicht näher charakterisiert wurde, jedoch mit dem bei 138° schmelzenden Pikrat aus der Agathendisäure keine Schmelzpunktdepression gab.

<sup>6</sup> Liebigs Ann. 471, 1929, S. 21, 34—38. <sup>7</sup> Rec. trav. chim. 48, 1929, S. 1018; Z. physiol. Chem. 148, 1929, S. 69. <sup>8</sup> Liebigs Ann. 469, 1929, S. 173. <sup>9</sup> Vgl. Liebigs Ann. 469, 1929, S. 174, Anm. <sup>10</sup> Nach einer kurzen Notiz, Z. physiol. Chem. 184, 1929, S. 69, handelt es sich gleichfalls um ein Trimethylnaphthalin. <sup>11</sup> Helv. chim. Acta 9, 1926, S. 975. <sup>12</sup> Z. physiol. Chem. 184, 1929, S. 69.



Im Hinblick auf die bisher in der Literatur beschriebenen und Kohlenwasserstoffen entsprechenden Pikrate, die durch Dehydrierung von Naturstoffen erhalten waren, die pflanzenphysiologische Herkunft<sup>13</sup> und chemische Ähnlichkeit der aus den Amyrinen durch Wasserabspaltung entstehenden Amyrilenen mit dem Triterpen  $C_{30}H_{48}$  aus der Boswellinsäure war im Auge zu behalten, ob die aus der Boswellinsäure durch Dehydrierung gewonnenen Pikrate I und II trotz des um 1° bzw. 4° höheren Schmelzpunktes nicht doch mit dem Sapotalinpikrat vom F.P. 127–128° identisch wären. Für das Pikrat III war auf Grund seiner analytischen Zusammensetzung  $C_{20}H_{19}O_7N_3$  an eine Identität mit einem der bei 138° schmelzenden Pikrate, die sich von Kohlenwasserstoffen  $C_{13}H_{14}$  ableiten, nicht zu denken; nur das bei 134° schmelzende nicht analysierte Pikrat aus Lupeol, das aber anderseits mit dem Pikrat vom F.P. 138° aus Agathen-disäure keine Depression gab, käme dafür in Betracht.

Bei der Bestimmung des Mischschmelzpunktes von Pikrat I und II wurde keine Depression festgestellt (Mischschmelzpunkt 130–131°). Es war daher anzunehmen, daß Pikrat I nur etwas verunreinigtes Pikrat II sei. Daher wurden beide vereinigt und die Kohlenwasserstoffe in Freiheit gesetzt. Das Kohlenwasserstoffgemisch wurde wieder über Natrium destilliert und bei 10 mm nach Abtrennung eines kleinen Vorlaufes zwei Fraktionen aufgefangen:

Fraktion Ia K.P. 138–142°,

Fraktion IIa K.P. 142–144°.

Die Fraktion IIa entsprach nach Analyse, Molekularrefraktion und Analyse des Pikrates (Pikrat II) einem Naphthalinkohlenwasserstoff  $C_{13}H_{14}$ . Den Brechungsexponenten fand ich gegenüber dem für Sapotalin angegebenen etwas höher. Zur weiteren Klärung der Identitätsfrage stand die Bestimmung von Mischschmelzpunkten zur Verfügung. Da ich feststellte, daß Pikrat II und III, die sich außer in der Intensität der Farbe im Schmelzpunkt um allerdings nur 1–2° unterschieden, nach der Analyse aber sicher verschieden waren, keine Schmelzpunktdifferenz geben, war der Wert dieser von vornherein sehr zweifelhaft. Die Mischschmelzpunkte aller drei Pikrate lagen jeweils zwischen den Schmelzpunkten der Komponenten, ebenso die von Sapotalinpikrat mit Pikrat I und vom Pikrat aus der Agathen-disäure vom F.P. 138° mit Pikrat III (sicher verschieden). Aus der Fraktion Ia wurde das Styphnat hergestellt. Es war gelb gefärbt und schmolz rein bei 157 bis 158°, gegenüber dem Sapotalinstyphnat also wieder um 4–5° höher. Die Analyse stimmt scharf auf Trimethylnaphthalinstyphnat (bzw. ein Metameres). Pikrat III wurde gleichfalls in das Styphnat übergeführt, welches nach zweimaligem Um-

<sup>13</sup> Elemi- und Weihrauchharz gehören in die Gruppe der Burserazeenharze.

kristallisieren<sup>14</sup> ziegelrote Nadeln darstellte und bei 158—161° unter Zersetzung schmolz. Seine Analysenzahlen lieferten eine weitere Stütze für das Vorliegen eines Naphthalinkohlenwasserstoffes  $C_{14}H_{16}$ . Die Mischproben dieser beiden analysierten Styphnate gaben keine Schmelzpunktdepression.

Die Untersuchung der leichter flüchtigen Dehydrierungsprodukte ergab also, daß aus der Boswellinsäure durch Dehydrierung mit Selen in ca. 10—15%iger Ausbeute ein Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe entsteht, das größtenteils aus einem Naphthalinkohlenwasserstoff  $C_{13}H_{14}$  besteht, der wahrscheinlich trotz der um 4—5° höher liegenden Schmelzpunkte von Pikrat und Styphnat mit Sapotalin identisch ist<sup>15</sup>. Der in untergeordneter Menge sich bildende Kohlenwasserstoff konnte infolge Substanzmangels nicht isoliert werden, ist aber auf Grund der Analyse seines Pikrates und Styphnates nach der Formel  $C_{14}H_{16}$  (Tetramethylnaphthalin bzw. Metameres) zusammengesetzt. Diese beiden Kohlenwasserstoffe sind offenbar Dehydrierungsprodukte einer primär erfolgten Hitzezersetzung der Boswellinsäure in Sesquiterpene.

Weiters folgt aus den oben erwähnten Beobachtungen, daß bei Schlüssen über die Identität von Naphthalinkohlenwasserstoffen auf Grund der Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte von Pikraten und Styphnaten einige Vorsicht am Platze ist. In diesem Zusammenhang mag die von R. K r e m a n n<sup>16</sup> gelegentlich der Aufnahme der Schmelzkurven von Naphthalin-Pikrinsäure gemachte Feststellung erwähnt werden, daß fremde Beimengungen auf den Schmelzpunkt von Pikraten stärker verändernd wirken als eine der beiden Komponenten, u. zw. stets erniedrigend.

Die von den leichter flüchtigen Anteilen befreiten Dehydrierungsprodukte wurden im Hochvakuum destilliert und die einzelnen Fraktionen auf kristallisierbare Körper untersucht.

In der Reihe der Koniferenharzsäuren hat die Dehydrierung zu Ergebnissen geführt, die es erlaubten, an die Aufstellung von Strukturformeln heranzutreten. Aus Abietinsäure<sup>17</sup>, Pinabietinsäure<sup>18</sup> und Lävopimarsäure<sup>19</sup> wurde Reten, aus Methylabietin<sup>20</sup> Methylreten bei der Schwefelhydrierung erhalten. Dextropimarsäure<sup>21</sup> und die neutralen Zersetzungsprodukte der Manilakopalsäuren<sup>22</sup> lieferten, auf die gleiche Weise dehydriert, ein Dimethylphenanthren, Pimanthren genannt, und ganz analog dem Methylabietin gab das Methyl-dextropimar<sup>23</sup> ein Methylpimanthren.

<sup>14</sup> Weitere Reinigungsversuche verboten sich wegen Substanzmangels. <sup>15</sup> Der strenge Beweis der Identität durch Überführung in den Trimethylester steht noch aus. <sup>16</sup> Monatsh. Chem. 25, 1904, S. 1252, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 113, 1904, S. 1252. <sup>17</sup> K. A. Vesterberg, Ber. D. ch. G. 36, 1903, S. 4200. <sup>18</sup> A. I. Virtanen, Liebigs Ann. 424, 1921, S. 199. <sup>19</sup> L. Ruzicka, Fr. Balas und Fr. Vilim, Helv. chim. Acta 7, 1924, S. 458. <sup>20</sup> L. Ruzicka und J. Meyer, Helv. chim. Acta 5, 1922, S. 581. <sup>21</sup> L. Ruzicka, R. Steiger und H. Schinz, Helv. chim. Acta 9, 1926, S. 962. <sup>22</sup> L. Ruzicka und Fr. Balas, Helv. chim. Acta 6, 1923, S. 677. <sup>23</sup> L. Ruzicka und Fr. Balas, Helv. chim. Acta 7, 1924, S. 875.



Durch katalytische Dehydrierung von Cholesterin hatten O. Diels und W. Gädke<sup>24</sup> als Hauptbestandteil Chrysen, daneben einen um 180° schmelzenden, gegen Brom ungesättigten und in sehr geringer Menge einen Kohlenwasserstoff vom F.P. 324—325° erhalten. L. Schmidt und M. Zentner<sup>25</sup> hatten ebenso aus Sitosterin dieselben Verbindungen isoliert. H. Fischer und W. Treibs<sup>26</sup> konnten unter den Zersetzungsprodukten des Cholesterins am Glühdraht in geringer Menge Styrol und in erheblichem Betrage Naphthalin nachweisen. O. Diels und W. Gädke<sup>27</sup> befaßten sich auch mit der Frage, ob das Chrysen seine Bildung nicht einer sekundären Synthese aus niedrigeren Spaltstücken verdanke, halten diese Möglichkeit aber für wenig wahrscheinlich, weil die Temperatur bei der Dehydrierung verhältnismäßig niedrig ist und Chrysen und die anderen Kohlenwasserstoffe stets in gleichen Mengenverhältnissen entstanden und außerdem niemals niedrigere Zerfallsprodukte gewonnen wurden, die für eine sekundäre Bildung von Chrysen in Betracht kommen könnten. Diese Unsicherheit war auch der Anlaß, ein milder und bei niedriger Temperatur wirkendes Dehydrierungsmittel zu suchen, das im Selen gefunden wurde<sup>28</sup>. Bei der Dehydrierung des Cholesterins und des Cholesterylchlorids mit Selen entstand als Hauptprodukt ein aromatischer Kohlenwasserstoff  $C_{18}H_{16}$  (F.P. 127 bis 128°) und in wesentlich geringerer Menge ein viel schwerer löslicher Kohlenwasserstoff  $C_{25}H_{24}$  (F.P. 219—220°). O. Diels, W. Gädke und P. Körding kamen bei dem Versuch, den Dehydrierungsvorgang auf Grund der Cholesterinformel zu deuten, zu dem Schluß, daß bei der Dehydrierung des Cholesterins und seiner Abkömmlinge Verbindungen auftreten, die durch Schließung eines neuen Ringes unter Mitwirkung der Seitenketten entstehen.

Es war also von vornherein möglich, daß die aus den schwer flüchtigen Dehydrierungsprodukten etwa abtrennbaren einheitlichen Kohlenwasserstoffe bereits ein verändertes Kohlenstoffgerüst besitzen. Mit Produkten, die durch eine Art Pyrosynthese aus niedrigeren Spaltstücken entstanden, war wohl weniger zu rechnen.

Es gelang, aus den im Hochvakuum am schwersten flüchtigen Fraktionen zwei kristallisierte Kohlenwasserstoffe herauszuarbeiten. Die Bildung des einen wurde nur bei einer verhältnismäßig kurz dauernden Selendehydrierung (30 Stunden) in der kärglichen Ausbeute von 0.5% beobachtet. Er schmolz bei 216—218°; seine Analyse und Molekulargewichtsbestimmung lieferten auf die Formel  $C_{30}H_{34}$  stimmende Werte. Der andere, bei 306—307° (korr., Berlblock) schmelzende entstand

<sup>24</sup> Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 1231; 60, 1927, S. 140. <sup>25</sup> Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 47, 49, 1928, S. 92, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 47; 137, 1928, S. 92. <sup>26</sup> Liebigs Ann. 446, 1926, S. 241. <sup>27</sup> Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 141. <sup>28</sup> Liebigs Ann. 459, 1927, S. 1; Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 2323.



bei 60 Stunden während der Seleneinwirkung in ca. 1½%iger Ausbeute und zeichnete sich durch enorme Schwerlöslichkeit aus. Ihm kommt nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung  $C_{30}H_{22}$  zu. Infolge der verschiedenen vorgenommenen Reinigungsversuche blieb schließlich nur so wenig Substanz, daß weitere Versuche mit einiger Aussicht auf Erfolg nicht angestellt werden konnten.

Über den Mechanismus der Bildung dieser beiden Kohlenwasserstoffe aus der Boswellinsäure kann aus dem vorliegenden Versuchsmaterial kein Schluß gezogen werden. Jedoch darf auf Grund der Tatsache, daß bei kürzerem Dehydrieren nur der Körper  $C_{30}H_{34}$ , bei längerem Dehydrieren nur der Kohlenwasserstoff  $C_{30}H_{22}$  gefunden wurde, angenommen werden, daß die Verbindung  $C_{30}H_{34}$  Zwischenprodukt bei der Bildung des anderen Kohlenwasserstoffes ist.

Der Reaktionsverlauf über ein Sesquiterpen ist wenig wahrscheinlich, da ein Naphthalinkohlenwasserstoff  $C_{15}H_{18}$ , aus dem durch Kondensation mittels Selen ein Dinaphthylderivat analog der Diphenylbildung entstehen könnte, unter den leichter flüchtigen Dehydrierungsprodukten nicht gefunden wurde. Die Schwerlöslichkeit des Kohlenwasserstoffes  $C_{30}H_{22}$  und seine analytische Zusammensetzung lassen vermuten, daß in ihm ein hochkondensiertes System vorliegt, das sich durch Schließung neuer Ringe unter Mithilfe der Seitenketten aus dem Kohlenwasserstoff  $C_{30}H_{34}$  gebildet haben mag. Inwieweit diese hypothetischen Erwägungen zu Recht bestehen, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, die ich jedoch mit den amorphen Zersetzungsprodukten der Boswellinsäure und dem kristallisierten Triterpen  $C_{30}H_{48}$  getrennt vorzunehmen gedenke.

L. Ruzicka und A. G. van Veen<sup>29</sup> haben die Ergebnisse der Dehydrierungen einer Unzahl von hydroaromatischen Naturstoffen für die Zusammenfassung derselben in größere ähnlich konstituierte Gruppen verwertet. Es läßt sich sagen, daß die Boswellinsäure  $C_{32}H_{52}O_4$  und das Triterpen  $C_{30}H_{48}$  der bei der Dehydrierung Trimethylnaphthaline liefernden Gruppe angehört, zu der höhere Terpene und eine große Zahl von Sapogeninen zugezählt werden, die von der Gruppe der Sterine und Gallensäuren streng verschieden ist.

### Experimenteller Teil.

#### I. Dehydrierung der Boswellinsäure mit Selen nach Diels und Mitarbeiter.

40 g Boswellinsäure wurden mit 60 g Selen, die in vier Anteilen zugegeben wurden, in einem Kolben insgesamt 36 Stunden auf 300–360° erhitzt. Die entweichenden Gase wurden erst mittels eines 60 cm langen Steigrohres über Natron-

<sup>29</sup> l. c.

lauge, dann durch zwei Waschflaschen mit Kupfersulfat und schließlich in den Abzug geleitet. Diese Versuchsanordnung hatte sich aber nicht bewährt, da der Beginn und der Fortgang der Selenwasserstoffentwicklung so nicht kontrolliert werden konnte.

Zur Aufarbeitung wurde die Schmelze mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung war tief rotbraun gefärbt und zeigte intensiv grüne Fluoreszenz. Ungelöst blieben 47 g Selen. Der nach Abdestillieren des Äthers verbliebene Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert und bei ca. 0.03 mm folgende Fraktionen aufgefangen.

	Badtemperatur	Thermometer im Kolbenhals	g
I	170—253°	52—120°	0.56 flüssig
II	260°	bis 195°	3.45 halbfest (Geruch nach Zedernholz)
III	260°	„ 203°	4.47 weich, gelb, bläuliche Fluoreszenz
IV	260°	„ 212°	4.41 fest, bläuliche Fluores- zenz
V	260°	„ 221°	2.85 fest, grüne Fluoreszenz
VI	280°	„ 235°	5.61 „ „ „
VII	300°	„ 245°	1.67 „ „ „
VIII	315°	„ 260°	1.24 „ „ „

Die Fraktionen VI—VIII waren dunkler, schließlich dunkelrotbraun gefärbt und stellten spröde, amorphe Massen dar.

Insgesamt wurden 22 g Destillat gesammelt, d. s. 55% der angewandten Menge Boswellinsäure.

Fraktion I besaß einen widerlichen Geruch, der wahrscheinlich von flüchtigen Selenverbindungen herrührte. Die Substanz wurde in heißem Alkohol gelöst, feste Pikrinsäure zugefügt und am Rückflußkühler erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich leuchtend rote Nadeln eines Pikrates ab. Sie wurden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Durch Erwärmen mit Lauge wurde das Pikrat zerlegt und der Kohlenwasserstoff mit Äther der Flüssigkeit entzogen. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb der Kohlenwasserstoff als fast farbloses Öl zurück. Er wurde wieder ins Pikrat übergeführt, welches nach Umkristallisieren aus Alkohol dunkelrote Nadeln vom F.P. 133.5 bis 134° bildete. Die Menge war jedoch sehr gering, ca. 0.01 g.

Fraktion II. Nachdem die Bildung eines Pikrates nicht festgestellt werden konnte, wurde die Fraktion in heißem Eisessig gelöst. Beim Erkalten schieden sich ölige Massen ab. Es wurde daher eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung hergestellt, die grüne Fluoreszenz zeigte. Beim Eingießen in Wasser entstand eine Emulsion und klebrige Massen schieden sich ab, offenbar durch den Gehalt eines flüssigen Produktes verursacht. Es konnte durch Wasserdampfdestillation auch ein Öl in sehr geringer Menge erhalten werden, das kein Pikrat gab und Zedernholzgeruch besaß. Der harzartige Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde zur weiteren Dehydrierung beiseite gestellt.

Fraktion III gab kein Pikrat. Sie wurde nicht weiter verarbeitet.

Fraktion IV wurde in ätherischer Lösung (in Äther auffallend schwer löslich) mit 1%iger Kalilauge ausgeschüttelt. Aus der alkalischen Flüssigkeit konnte mit Salzsäure eine Säure vom Aussehen der Boswellinsäure abgeschieden werden. Sie wurde nicht weiter untersucht. Die gelb gefärbte, schwach blau fluoreszierende ätherische Lösung wurde vom Lösungsmittel befreit. Mit dem Rückstand wurde nach verschiedenen Versuchen kein Anhaltspunkt für die Bildung eines Pikrates erhalten. Nach Entfernung des Alkohols und der Pikrinsäure wurde die Abscheidung eines einheitlichen Körpers mit Essigsäure versucht, aber weder durch Abkühlen der heiß gesättigten Lösung noch durch Eingießen der kalt gesättigten Eisessiglösung in Wasser konnte ein festes Produkt gewonnen werden. Es wurde daher der neutrale Anteil der Fraktion IV zur weiteren Dehydrierung aufbewahrt.

Aus den Fraktionen V, VI und VII konnte durch Anrühren mit Äther die Abtrennung eines festen Körpers, der beim Reiben kristallinische Beschaffenheit annahm, bewirkt werden. Dieser wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Durch Umkristallisieren aus siedendem Alkohol, worin die Substanz schwer löslich war, wurden stark verfilzte Nadelchen erhalten.

Ausbeuten: aus Fraktion	V	0.10 g	vom F.P.	216—218°
"	VI	0.05 g	" "	216—218°
"	VII	0.02 g	" "	215—217°

Fraktion VIII. Beim Anrühren mit Äther blieb nur eine äußerst geringe Menge eines festen Körpers ungelöst. Er wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die lichtgelbe Substanz wurde aus siedendem Alkohol zweimal umkristallisiert und stellte dann gelbe Kristallschuppen dar, die bei 248—250° unter vorhergehender Bräunung zu einer dunkelbraunschwarzen, sehr viskosen Flüssigkeit anscheinend unter Zersetzung schmolzen. Infolge Materialmangels konnte der Frage, ob es sich nicht doch um verunreinigtes Chrysen handelte, in keiner Weise nähergetreten werden. Die ätherische Mutterlauge fluoreszierte stark grün. Ihr Rückstand wurde — gleich den entsprechenden aus den Fraktionen V—VII — zur nochmaligen Dehydrierung bereitgehalten.

Die Reste der Fraktionen II—VIII, insgesamt ca. 20 g, wurden mit 26 g Selen vermengt und in einem Kolben mit angeschmolzenem Steigrohr einer neuerlichen Dehydrierung durch 30stündiges Erhitzen auf 350—360° unterworfen, nach welcher Zeit die Selenwasserstoffentwicklung nachließ. Der entweichende Selenwasserstoff kam in einer Bunsenflamme zur Verbrennung.

Die Schmelze wurde nach Pulvern mit Äther im Soxhletapparat extrahiert, bis dieser nur mehr wenig gelb gefärbt ablief. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum (13 mm) destilliert und folgende Fraktionen aufgefangen:

- I. Bis 100°: 0.74 g, gelbe, widerlich riechende Flüssigkeit,
- II. 100—140°: 1.22 g, gelb, flüssig,
- III. 140—145°: 0.65 g, gelb, flüssig.



Aus den Fraktionen II und III wurden Pikrate erhalten. Sie wurden vereinigt und schmolzen auch nach dem Umkristallisieren noch sehr unscharf: 0.58 g, F.P. 116—122°; 0.24 g, F.P. 112—117°; 0.30 g, F.P. 111—115°; zusammen 1.12 g.

Die mit Äther nahezu vollständig extrahierte Schmelze wurde weiterhin mit Benzol erschöpft. Die Extraktion dauerte sehr lange. Ebenso wurde mit dem mit Äther extrahierten Rückstand der ersten Dehydrierung verfahren, wobei jedoch nur sehr geringe Mengen in Lösung gingen. Die benzolischen Lösungen waren dunkelbraun gefärbt und fluoreszierten stark grün. Die Menge des Extraktes war jedoch gering. Er wurde mit dem Rückstand der Destillation bei 13 mm vereinigt und im Hochvakuum fraktioniert. Dazu wurde der von O. Diels und D. Riley<sup>30</sup> angegebene, außerdem mit einem kleinen Kugeldephlegmator versehene Apparat verwendet. Bei zirka 0.03 mm wurden folgende Fraktionen abgenommen.

	Badtemperatur	Thermometer im Kolbenhals	g
I.	250° (Ölbad)	70—120°	0.20 flüssig,
II.	200—220° (Luftbad)	170°	1.30 viskoses Öl,
III.	220—260°	220°	2.54 fest,
IV.	260—360°	310°	1.60 Destillat erstarrt teilweise kristallinisch.

Aus Fraktion I und II bildete sich wohl ein Pikrat in geringer Menge, dessen Abscheidung in reiner Form durch gleichzeitige Bildung eines öligen Körpers sehr erschwert wurde. Es wurde daher, zumal aus den entsprechenden Fraktionen bereits bei der ersten Dehydrierung ein Pikrat abgeschieden und durch den Schmelzpunkt charakterisiert wurde, vernachlässigt.

Aus Fraktion III konnte durch Behandlung mit Äther kein fester Körper abgeschieden werden.

Fraktion IV ließ beim Anrühren mit Äther einen amorphen Körper ungelöst, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde und dann, wahrscheinlich durch geringe Mengen Selen, leicht rötlich gefärbt war. In heißem Alkohol war die Substanz sehr schwer, in siedendem Eisessig etwas besser löslich. Aus letzterem Mittel wurden 0.25 g noch unreiner Substanz gewonnen, die bei 280° noch nicht geschmolzen war, aus der der essigsauren Mutterlauge nach Zusatz von viel Wasser noch 0.05 g von gelber Farbe. Diese Substanzen wurden vorläufig getrennt aufbewahrt. Die Bildung des Körpers vom F.P. 216—218° wurde nicht beobachtet.

<sup>30</sup> Ber. D. ch. G. 48, 1915, S. 901. Der Apparat gestattet das Auswechseln der Vorlage nur nach Unterbrechung der Destillation. Die jeweils nachfolgende „Fraktion“ besteht daher aus einem Destillat des von der vorhergehenden „Fraktion“ befreiten Kolbeninhaltes bis zur angegebenen Siedegrenze.

## II. Dehydrierung der Boswellinsäure mit Palladiumkohle nach Diels und W. Gädke.

40 g Boswellinsäure wurden mit 10 g 15%iger Palladiumkohle innig vermengt und in einem Kolben mit angeschmolzenem 70 cm langem Steigrohr nach und nach auf 270° erhitzt. Auf dieser Temperatur wurde ca. 7 Stunden erhalten, sodann auf 300°, im letzten Drittel des 100 Stunden währenden Erhitzens auf 350° gesteigert. Gegen Schluß erfüllten gelblich-weiße Dämpfe den Kolben. Während der ganzen Dauer des Erhitzens war stets Rückfluß einer Flüssigkeit, allerdings in beschränktem Maße, zu bemerken.

Die Schmelze wurde mit Äther extrahiert, bis dieser fast farblos ablief. Die ätherische Lösung wurde vom Lösungsmittel befreit und von dem Rückstand die leichter flüchtigen Bestandteile durch Destillation bei 13 mm abgetrennt. Es wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

- I. Bis 120°: 0.42 g, schwach gelbes Öl,
- II. 120—140°: 1.77 g, gelbes, trübes Öl,
- III. 140—155°: 2.07 g, gelbes Öl, und
- IV. über 155°: 0.98 g, gelbes, viskoses Öl.

Alle Fraktionen wurden in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure versetzt, die gewonnenen Pikrate gewaschen und getrocknet. Auch aus den Mutterlaugen wurden noch Pikrate mit annähernd denselben Schmelzpunkten erhalten.

Fraktion I: gab kein Pikrat,

Fraktion II: orange gefärbte Nadeln, F.P. 124°,

Fraktion III: rotorange gefärbte Nadeln, F.P. 130°,

Fraktion IV: rote Nadeln, F.P. 129—134°.

Die mit Äther erschöpfte Schmelze wurde weiterhin mit Benzol ausgezogen. Die dunkelbraune benzolische Lösung fluoreszierte grün. Ihr Rückstand wurde mit dem von der Destillation bei 13 mm vereinigt und im Hochvakuum bei ca. 0.03 mm destilliert.

	Badtemperatur	Thermometer im Kolbenhals	g
I.	180°	bis 150°	1.81 gelbes, leicht bewegliches Öl,
II.	235°	„ 195°	3.05 sehr viskose Flüssigkeit,
III.	270°	„ 225°	1.77 rötlich, glasig erstarrend,
IV.	315°	„ 270°	1.87 rote amorphe Masse.

Aus 40 g Boswellinsäure wurden auf diese Weise zusammen ca. 14 g, d. s. 35% der angewandten Menge, gewonnen.

Fraktion I erstarrte in Eis nicht. Die Gegenwart eines aromatischen Kohlenwasserstoffes ergab sich aus der Bildung eines Pikrates, das infolge der geringen Menge und öligen Beschaffenheit nicht untersucht werden konnte.

Fraktion IV ließ beim Anrühren mit absolutem Äther eine pulverige Substanz ungelöst. Nach längerem Verweilen

in einer Kältemischung wurde abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. So wurden 0.05 g einer zitronengelben Masse erhalten.

Fraktion III gab bei der gleichen Behandlung nur eine Spur in Äther unlöslicher Substanz.

III. Auf Grund der durch obige Versuche gewonnenen Erfahrungen wurde die Dehydrierung mit Selen unter Beobachtung der von Ruzicka und Mitarbeiter<sup>31</sup> empfohlenen Maßnahme, für die kontinuierliche Entfernung der entstehenden flüchtigen Dehydrierungsprodukte Vorsorge zu treffen, an dem noch vorhandenen Material wiederholt.

68 g Boswellinsäure wurden mit 90 g Selen vermengt und in einen Fraktionierkolben gebracht. Als Vorlage diente eine weite Eprouvette, durch deren doppelt durchbohrten Korkstopfen (Gummistopfen sind ungeeignet) das Destillationsrohr und ein Steigrohr, welches mittels einer Tonröhre in eine Bunsenflamme mündete, führten. Die Selenwasserstoffabspaltung begann bei 305° Badtemperatur. Die Temperatur wurde schließlich zwischen 320—350° gehalten. Als nach 60 Stunden die Selenwasserstoffabspaltung nachließ, wurde das Erhitzen nicht mehr fortgesetzt. Zu Beginn der Dehydrierung sammelten sich in der Vorlage Wasser und ein lichtgelbes Öl, späterhin nahm bloß die spezifisch leichtere Flüssigkeit zu, deren Farbe rötlichbraun war.

Die Flüssigkeitsschichten in der Vorlage wurden getrennt; die untere wässrige Schicht wog ca. 6 g, d. s. 8.7% der angewandten Boswellinsäure, und besaß sauren, stechenden Geruch, die obere betrug ca. 26 g, d. s. 38% der ursprünglichen Harzsäure. Das Öl wurde in Äther gelöst, die ätherische Lösung mit Kalilauge ausgeschüttelt und so auch von gelöstem Selenwasserstoff befreit. Sie wurde dann alkalifrei gewaschen, getrocknet und nach dem Filtrieren der Äther abgedampft. Der ölige Rückstand wurde im Vakuum bei 12 mm fraktioniert.

Fraktion I: Bis 120°, 4.54 g,  
Fraktion II: 120—135°, 4.07 g,  
Fraktion III: 135—150°, 5.03 g,  
Fraktion IV: 150—165°, 5.59 g.  
Rückstand: 2.85 g.

Zusammen 22.08 g, d. s. 32% des Ausgangsmaterials.

Die einzelnen Fraktionen wurden getrennt in die Pikrate übergeführt, die folgende Schmelzpunkte besaßen:

Fraktion I: gab kein Pikrat,  
Fraktion II: orange gefärbte Nadeln, F.P. 120—123°,  
Fraktion III: orangerote Nadeln, F.P. 124—127°,  
Fraktion IV: rote Nadeln, F.P. 127—129°.

<sup>31</sup> Liebigs Ann. 471, 1929, S. 31.



Aus den Mutterlaugen ließen sich nach weiterer Zugabe von Pikrinsäure noch beträchtliche Mengen an Pikraten gewinnen, deren Schmelzpunkte jeweils um 1—2 Grade tiefer lagen als die der ersten Kristallisate. Das sukzessive Zufügen von Pikrinsäure zur Mutterlauge wurde so lange wiederholt, bis das erhaltene Pikrat mit der am Aussehen ihrer Kristalle leicht kenntlichen Pikrinsäure verunreinigt war. Einschließlich der Mutterlaugenpräparate wurden an Pikraten gewonnen: aus Fraktion II 1.20 g, aus Fraktion III 4.11 g, aus Fraktion IV 6.50 g, zusammen 11.80 g.

Der Kolbeninhalt wurde mit Äther und Benzol erschöpfend ausgezogen. Die Lösungen waren dunkelbraun gefärbt und zeigten namentlich in verdünnten Lösungen stark grüne Fluoreszenz. Zu dem nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel verbliebenen Rückstand wurde der Rückstand von der Vakuumdestillation hinzugefügt und der Destillation bei 12 mm unterworfen.

Fraktion I: Bis 150°, 0.26 g,  
Fraktion II: 150—155°, 0.67 g,  
Fraktion III: 155—160°, 1.04 g.

Aus Fraktion I wurden 0.20 g eines Pikrates von sehr scharfem Schmelzpunkt, ca. 115°, erhalten.

Fraktion II und III zusammen lieferten 1.13 g Pikrat vom F. P. 127—130°, die Mutterlauge nur mehr 0.17 g vom F. P. 122 bis 125°.

Insgesamt wurden aus 68 g Boswellinsäure 13.3 g Pikrate erhalten.

Der Rückstand von der Destillation bei 12 mm wurde nun im Hochvakuum destilliert (ca. 0.03 mm):

Fraktion	Badtemperatur	Thermometer im Kolbenhals	g
I	180°	bis 160°	2.63 flüssig
II	220°	" 180°	2.68 Öl
III	240°	" 193°	3.41 salbenartig
IV	255°	" 212°	3.78 fest
V	270°	" 221°	3.15 "
VI	290°	" 235°	1.95 "
VII	330°	" 260°	2.91 deutlich kristallinisch

Durch Anrühren der Fraktion VII mit absolutem Äther wurden 0.91 g einer fast farblosen Substanz erhalten, die sich um 240° bräunte und bei 275° noch nicht geschmolzen war. Aus Fraktion VI wurden auf die gleiche Weise 0.04 g desselben Körpers erhalten. Der bei 216—218° schmelzende Körper wurde auch diesmal nicht gefunden.

Insgesamt wurden durch die geschilderte Aufarbeitung der Schmelze 42 g wieder gewonnen, d. s. ca. 62% der zur Dehydrierung verwendeten Menge Boswellinsäure.

Bei den vorstehend genauer beschriebenen Dehydrierungsversuchen der Boswellinsäure wurden also erhalten:

A. ein flüssiges Kohlenwasserstoffgemisch von aromatischem Charakter, das durch Vakuumdestillation, Überführung in die Pikrate und Umkristallisieren derselben einer rohen Fraktionierung zugeführt wurde;

B. eine Substanz vom F.P. 216—218°, die nur bei Versuch I entstanden war und

C. ein Körper, der bei 275° noch nicht geschmolzen war und als Rohprodukt aus den Versuchen II und III gewonnen wurde.

### A. Flüssige Kohlenwasserstoffe.

Bezüglich der Bildung dieser lagen die Verhältnisse bei allen drei Versuchen sehr ähnlich. Die gesammelten Pikrate, insgesamt 18 g, wurden nun, da eine getrennte Aufarbeitung zu verlustreich schien, wieder vereinigt und durch Behandlung mit Natronlauge am Wasserbad zerlegt. Die wässrige Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung gewaschen und getrocknet und durch Abdestillieren des Äthers das Kohlenwasserstoffgemisch als lichtgelbe Flüssigkeit von eigenartig süßlichem, an Naphthalin erinnerndem Geruch erhalten. Sie wurde der Destillation über Natrium bei 9 mm unterworfen. Nach Abtrennung eines Vorlaufes wurden folgende Fraktionen abgenommen:

- I. K. P. 137—139°, 2.33 g, fast farblose Flüssigkeit,
- II. K. P. 141—143°, 2.64 g, farblos,
- III. K. P. 145—150°, 1.36 g, farblos.

#### Benennungstabelle.

K.W.St. I	→	Pikrat I (128—129)	} →	K.W.St. Ia	→	Styphnat Ia (157—158)
K.W.St. II	→	Pikrat II (131—131.5)		K.W.St. IIa	→	Styphnat IIa (156—157.5)
K.W.St. III	→	Pikrat III (132—132.5)			→	Styphnat III (158—161)

Das aus Fraktion I dargestellte Pikrat schmolz nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äthyl- und Methylalkohol konstant bei 128—129° und bildete orange gefärbte Nadeln.

4.636, 4.489, 5.053 mg Substanz gaben 1.84, 1.74, 2.04 mg H<sub>2</sub>O, 9.80, 9.46, 10.60 mg CO<sub>2</sub>.

Gef.: H 4.44, 4.34, 4.52, C 57.65, 57.57, 57.21 %.

Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (Trimethylnaphthalinpikrat): H 4.28, C 57.12 %.

Das Mutterlaugenpräparat schmolz bei 127—128°.

Aus der Fraktion II wurde ein Pikrat in Form von Nadeln (die etwas röter als die aus Fraktion I waren) mit dem konstanten Schmelzpunkt von 131—131.5° gewonnen.

5.809, 4.085 mg Substanz gaben 2.17, 1.51 mg H<sub>2</sub>O, 12.18, 8.56 mg CO<sub>2</sub>.  
4.710, 5.049 mg Substanz gaben 0.437 (21°, 734 mm), 0.464 (20°, 734 mm) cm<sup>3</sup> N.

Gef.: H 4·18, 4·14, C 57·18, 57·15, N 10·40, 10·34%.

Ber. für  $C_{13}H_{14} \cdot C_6H_3O_7N_3$ : H 4·28, C 57·12, N 10·52%.

Die Mutterlaugenpräparate schmolzen bei 131—132° bzw. 128—129°.

Die Fraktion III gab ein Pikrat, das in leuchtend roten Nadeln vom F. P. 132—133·5° kristallisierte.

3·784, 3·500 mg Substanz gaben 1·65, 1·53 mg  $H_2O$ , 8·03, 7·40 mg  $CO_2$ .

Gef.: H 4·88, 4·89, C 57·87, 57·66%.

Ber. für  $C_{20}H_{19}O_7N_3$ : H 4·64, C 58·09%.

Aus dem analysierten Pikrat III wurde der Kohlenwasserstoff in Freiheit gesetzt und dieser dann ins Styphnat übergeführt, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol ziegelrote Nadeln vom F. P. 158—161° (schmilzt unter Zersetzung zu einer dunkelroten undurchsichtigen Masse) bildete.

4·932, 4·837 mg Substanz gaben 1·74, 1·73 mg  $H_2O$ , 10·11, 9·91 mg  $CO_2$ .

Gef.: H 3·95, 4·00, C 55·91, 55·87%.

Ber. für  $C_{20}H_{19}O_8N_3$ : H 4·46, C 55·92%.

Die Pikrate I, II und III gaben untereinander bei der Bestimmung des Mischschmelzpunktes keine Depressionen. Der Mischschmelzpunkt von Pikrat I (F. P. 126°) mit Sapotalin-pikrat (F. P. 127°) lag bei 126°, jener von Pikrat III (F. P. 134°) mit dem Pikrat aus der Agathen-disäure (F. P. 138°) bei 135°<sup>32</sup>.

Die Pikrate I und II wurden vereinigt (zusammen 6·7 g), der Kohlenwasserstoff abgeschieden und dieser nochmals über Natrium bei 10 mm fraktioniert.

Vorlauf gering, Ia K. P. 138—142°, 0·43 g, IIa K. P. 142 bis 144°, 2 g, Rückstand gering.

Aus Fraktion Ia wurde ein gelbes Styphnat gewonnen, das nach dreimaligem Umkristallisieren und Abtrennen von viel Mutterlauge den konstanten F. P. 157—158° besaß (Styphnat Ia).

2·934, 3·275 mg Substanz gaben 1·07, 1·19 mg  $H_2O$ , 5·90, 6·59 mg  $CO_2$ .

Gef.: H 4·08, 4·07, C 54·84, 54·84, 54·88%.

Ber. für  $C_{19}H_{17}O_8N_3$ : H 4·02, C 54·99%.

Fraktion IIa entspricht der Fraktion K. P. 141—143° bei 9 mm der ersten Destillation. Dieser Kohlenwasserstoff ist farblos und besitzt einen äußerst schwachen süßlichen, an Naphthalin erinnernden Geruch.

6·067, 4·752 mg Substanz gaben 4·33, 3·49 mg  $H_2O$ , 20·43, 16·04 mg  $CO_2$ .

Gef.: H 7·99, 8·22, C 91·84, 92·05%.

Ber. für  $C_{13}H_{14}$ : H 8·29, C 91·71%.

$d_4^{20}$  1·0087,  $n_D^{20}$  1·60967.

$M_D$  gef.: 58·21.

<sup>32</sup> In liebenswürdiger Weise von Herrn Professor Dr. L. Ruzicka-Zürich ausgeführt.



Das Styphnat war gelb gefärbt und schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren bei 156—157.5° (Styphnat IIa).

Der Mischschmelzpunkt von dem analysierten Styphnat aus der Fraktion Ia (F. P. 157—158°) mit dem aus dem analysierten Kohlenwasserstoff (Styphnat IIa, F. P. 156—157.5°) wurde bei 157°, jener von dem Styphnat aus der Fraktion Ia (F. P. 157—158°) mit dem analysierten Styphnat aus dem Pikrat III (Styphnat III, F. P. 158—161°), die nach ihrem Aussehen und der Analyse verschieden sind, bei 155—159° gefunden. Die Mischproben von Styphnat Ia (F. P. 157—158°) und Styphnat IIa (F. P. 156—157°) mit Sapotalinstyphnat (F. P. 152—153°) gaben keine Depressionen. Die Mischschmelzpunkte lagen bei 155—156° bzw. 154—155°<sup>33</sup>).

B. Die aus Versuch I auf die dort beschriebene Weise isolierten, prächtig kristallisierenden Substanzen mit den Schmelzpunkten um 216° wurden weiterhin aus Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt 216—218° umkristallisiert. Die Substanz stellte dann zarte, stark verfilzte, rein weiße und stark glänzende Nadelchen dar.

4.544, 3.955 mg Substanz gaben 3.49, 3.10 mg H<sub>2</sub>O und 15.18, 13.19 mg CO<sub>2</sub>.

Gef.: H 8.60, 8.77, C 91.10, 90.95%.

Ber. für C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>: H 8.69, C 91.31, M = 394.

0.333, 0.389 mg, 3.342, 3.154 mg Kampher, Δ t = 12°, 15°.

M = gef.: 413, 409.

C. Die aus den Versuchen II und III stammenden hochschmelzenden Rohprodukte, zusammen 1.2 g, wurden vereinigt und bei za. 0.03 mm und 200° der Sublimation unterworfen. Es gelang so, die färbenden Verunreinigungen in Form eines roten bzw. gelblich-weißen Sublimates zu entfernen. Der Rückstand von der Hochvakuumsublimation wurde aus siedendem Benzol umkristallisiert (ca. 0.003molare Lösung). Die benzolische Lösung fluoreszierte schwach blau. Nach zweimaligem Umkristallisieren war der Schmelzpunkt konstant und lag bei 306—307° (korrigiert, Berl block). Der Körper bildete farblose, fettglänzende Blättchen und löste sich in reinem Zustand in Benzol vollkommen farblos, unrein mit gelber Farbe.

4.465, 4.823 mg Substanz gaben 2.30, 2.50 mg H<sub>2</sub>O und 15.42, 16.65 mg CO<sub>2</sub>, 0.156 mg, 3.946 mg Kampher, Δ t = 5°.

Gef.: H 5.76, 5.80, C 94.19, 94.15%, M = 394.

Ber. für C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>: H 5.80, C 94.19, M = 382.

Der Kohlenwasserstoff war nicht nur in Benzol und Eisessig in der Siedehitze schwer löslich, sondern auch in Äther und Alkohol fast unlöslich. Selbst in Kampfer ließen sich nur ca. 5%ige Lösungen herstellen.

<sup>33</sup> In liebenswürdiger Weise von Herrn Professor Dr. L. Ruzicka-Zürich ausgeführt.

## Studien zum Ramaneffekt

## VI. Das Ramanspektrum organischer Substanzen

Von

A. Dadiou

und

K. W. F. Kohlrausch

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Dezember 1929)

Die vorliegende Mitteilung bringt einerseits die Ergebnisse von Ramanversuchen an einer Anzahl von organischen Substanzen, die zur Ergänzung des bisher gesammelten Beobachtungsmaterials dienen sollen, u. zw. an Azeton, Zinkazetat, Azetonitril, Butylbromid, *m*-Dichlorbenzol, Diphenyl, ferner an Benzoesäure und zwei ihrer Ester sowie an Estern zweibasischer organischer Säuren. Bezüglich der Anlage der fortlaufend numerierten Tabellen und der Abbildungen sei wieder auf unsere vorhergehenden Mitteilungen I bis V verwiesen<sup>1</sup>. Andererseits soll der Versuch gemacht werden, wenigstens einen Teil der bekannten und deutbaren Ramanfrequenzen zu quantitativen Aussagen über die betreffenden zugehörigen Atomverbindungen zu verwerten; über diesen zweiten Teil wurde bereits auszugsweise in einer vorläufigen Mitteilung berichtet<sup>2</sup>.

## Azeton (Tabelle 72 und 73).

Das Ramanspektrum des Azetons wurde nach uns (vgl. Tab. 5 unserer ersten Mitteilung, I. c.) noch einige Male aufgenommen, u. zw., soweit uns bekannt, von Daure<sup>3</sup>, Ganesan und Venkateswaran<sup>4</sup>, Williams und Hollaender<sup>5</sup>, Dickinson und Dillon<sup>6</sup> sowie Whitelaw<sup>7</sup>. Abgesehen von den Angaben von Williams-Hollaender, bei denen anscheinend Zuordnungsfehler unterlaufen sind, sind die

<sup>1</sup> A. Dadiou und K. W. F. Kohlrausch, Wiener Berichte (IIa) 138, 1929, I, S. 41, II, S. 335, III, S. 419, IV, S. 607 und V, S. 651. Vgl. auch Naturwiss., 17, 1929, S. 366, 625 und Physikal. Ztschr. 30, 1929, S. 384. <sup>2</sup> K. W. F. Kohlrausch, Anzeiger Nr. 24, 1929, S. 287. <sup>3</sup> P. Daure, Thésès, Paris, 1929. <sup>4</sup> A. S. Ganesan und S. Venkateswaran, Indian Journ. of Phys., IV, 3, 1929, S. 195. <sup>5</sup> J. W. Williams und A. Hollaender, Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A. 15, 1929, S. 421. <sup>6</sup> R. T. Dillon und R. G. Dickinson, Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A. 15, 1929, S. 699. <sup>7</sup> Neill G. Whitelaw, Physikal. Rev. (2), 34, 1929, S. 376.

Messungsergebnisse der anderen Autoren in Tabelle 72 den unserigen (D. K.) gegenübergestellt. Verschiebungen, die im betreffenden Spektrum nur einmal vorkommen und daher bezüglich der Zuordnung unsicher sind, wurden, wie üblich, geklammert; eine Ausnahme bilden die Werte von D a u r e (De), für welche das Ausgangsmaterial nicht angegeben und die Häufigkeit des Auftretens einer Verschiebung daher nicht bekannt ist. Neben jeder Ramanfrequenz steht in Klammern die geschätzte Intensität; der Gleichförmigkeit halber wurden die D a u r e schen dreistufigen Angaben (stark, mittel, schwach) mit 5, 3 und 1, die siebenstufigen Angaben von D i l l o n - D i c k i n s o n (sehr stark, mittelstark, stark, mittel, schwach, mittelschwach, sehr schwach) mit 5, 4, 3, 2, 1, 0, 00 bewertet.

Tabelle 72.

## Ergebnisse an Azeton.

D. K.	De	G. V.	D. D.	W
(382) (00)	—	(360) (0)	362 (2)	—
—	—	—	492 (1)	(487) (0)
(523) ( $\frac{1}{2}$ )	520 (1)	(544) (1)	530 (2)	(534) (1)
783 (3)	790 (3)	795 (5)	788 (5)	792 (6)
—	—	—	(906) (0)	—
—	—	—	(928) (0)	—
—	—	(940) (0)	—	—
1069 (00)	1070 (1)	—	1067 (2)	1070 (1)
—	—	1093 (0)	—	—
1216 (2)	1220 (1)	1231 (2)	1223 (3)	1222 (2)
—	—	(1365) (0)	(1339) (0)	—
(1426) (00)	1430 (3)	1433 (2)	1431 (3br.)	1433 (1)
1704 (2)	1710 (3)	1718 (2)	1711 (4)	1717 (2)
—	—	—	(1748) (1)	—
—	—	2857 (1)	—	—
2920 (3)	2930 (5)	2928 (8)	2924 (5)	2927 (6)
—	2970 (3)	—	2967 (4)	—
—	3000 (3)	(3037) (1)	3006 (4)	—
—	—	(3121) (1)	—	—
—	—	(3342) (0)	—	—
—	—	3663 (1)	—	—
—	—	3735 (1)	—	—

Der Vergleich der Zahlen in Tabelle 72 zeigt, daß die Übereinstimmung bezüglich der Frequenzzahlen jener Ramanlinien, die allen Spektren gemeinsam sind, eine für die derzeitige Verwendung des Zahlenmaterials hinreichende ist; zeigt aber überdies, daß von den einen Autoren kräftige Ramanlinien gefunden werden, die in den Spektrogrammen anderer Autoren nicht vorkommen. Von besonderem Interesse scheinen uns in dieser Hinsicht die Unterschiede bezüglich der hohen Frequen-



zen um  $3000\text{ cm}^{-1}$  zu sein, da diese der C-H-Bindung zukommen und da wir in Mitteilung V eine Einteilung dieser C-H-Frequenzen nach konstitutiven Einflüssen getroffen haben, der die Existenz einer starken Linie um 3000 widersprechen würde. Sowohl Daure als Dillon-Dickinson finden eine kräftige Frequenz bei 3000, bzw. 3006; dagegen erscheint diese Linie weder im Spektrum, das von uns aufgenommen wurde, noch bei Whitelaw (W), noch bei Williams-Hollaender. (Von den schwachen und wenig gesicherten C-H-Linien, die von Ganesan-Venkateswaran [G. V.] angegeben wurden, sei vorläufig abgesehen.)

Angesichts dieser Widersprüche haben wir die Azetonmessung wiederholt. Ein Präparat „Kahlbaum, aus der Bisulfitverbindung“ wurde durch Behandlung mit  $\text{KMnO}_4$  gereinigt und fraktioniert; das Destillat wurde mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und nochmals fraktioniert. Der innerhalb eines Zehntelgrades übergegangene Teil kam zur Verwendung und gab bei  $0.06\text{ mm}$  Spaltbreite und Zimmertemperatur selbst bei langer Exposition nur ganz schwachen Untergrund. Es wurden zwei Aufnahmen gemacht, u. zw. mit  $5\frac{1}{2}$ , bzw. 10 Stunden, so daß die Belichtung gegenüber der ersten Aufnahme von Tabelle 5, bzw. 72 etwa verfünffacht war. Die Messungsergebnisse an dem durch 10 Stunden belichteten Spektrum enthält Tabelle 73, u. zw. in Gegenüberstellung zu den verschobenen Linien, die von Dillon-Dickinson angegeben wurden.

Der Vergleich der Messungsergebnisse hinsichtlich Linienzahl und Linienstärke zeigt, daß beide Spektralaufnahmen ungefähr gleich reich an Einzelheiten sind, unsere Aufnahme vielleicht noch ein wenig mehr Aussagen macht über das Vorhandensein schwacher Trabanten. Um so auffälliger ist es, daß gerade bezüglich der kräftigen Linien Nr. 3 und 31, die neben den schwächeren Linien Nr. 4 und 39 auf die Ramanfrequenz  $\nu' = 3006$  führen, der Unterschied so groß ist. An der leicht ausrechenbaren Stelle des Spektrums, an der sich die Linie 3 befinden sollte, zeigt unsere Platte einen schwachen, an die Linie Nr. 4 angehängten Schatten, der ja bei größerer Dispersion noch vielleicht als selbständige Linie auftreten könnte; jedoch könnte diese Linie zwanglos durch  $p-2969$  erklärt werden, wäre also noch kein Beweis für die Existenz von 3007. Aber an der Stelle, wo Nr. 31 und 39 liegen sollten, ist auf keiner unserer Platten eine Andeutung für eine Linie zu finden. Nur Nr. 6 ist eine deutlich sichtbare Linie, deren Zuordnung wir aber, da wir sonst kein Anzeichen für eine Verschiebung um 3007 finden, offen lassen müssen.

Wir können diese Diskrepanz im Verhalten des von Daure und Dickinson-Dillon benutzten Azetons gegenüber dem unseren nicht aufklären, sondern können nur feststellen, daß bei anscheinend gleicher Sorgfalt im chemischen und physikalischen Teil der Messung ein Unterschied besteht.

Tabelle 73.  
Azeton  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , Platte 175.

Nr.	Dic.-Dill.		Dadiou-Kohlrausch		Nr.	Dic.-Dill.		Dadiou-Kohlrausch	
	$\nu_1$	I	$\nu_1$	I		$\nu_1$	I	$\nu_1$	I
1	24464	5	24467	4 br.	22	—	—	22255	$1\frac{1}{2}$
2	24428	3	24428	5	23	22207	00	22212	1
3	24384	2	—	—	24	22151	5	22154	10
4	24368	3	24370	5	25	22033	00	22036	00
5	24316	1	—	—	26	22010	00	22015	1 br.
6	24285	1	24284	1	27	21870	2	21870	3
7	24213	00	24214	$1\frac{1}{2}$	28	21783	5	21790	15
8	24174	0	24177	$1\frac{1}{4}$	29	21739	4	21744	3
9	23918	3	23922	4	30	21712	4	21707	5
10	23727	0	23732	2	31	21696	4	—	—
11	23639	0	23635	2	32	21590	4	21595	5
12	—	—	23549	0	33	21507	4 br.	21511	5 br.
13	—	—	23515	0	34	21227	5	21229	5
14	23483	2	23481	2	35	21190	00	—	—
15	23367	00	23365	$1\frac{1}{2}$	36	20070	00	20079	0
16	23276	2 br.	23273	4 br.	37	20015	3	20016	6
17	—	—	22796	1	38	19972	0	19969	$1\frac{1}{2}$
18	—	—	22667	1	39	19932	0	—	—
19	22547	2	22547	2	40	—	—	17918	1
20	22447	1	22447	1	41	—	—	17785	2
21	22408	2	22410	3	42	—	—	17522	4
$\nu$									
891 (2); 491 (1); 526 (3); 784 (10); (902) (00); (923) (1 br.); 1069 (3); 1192 (3); 1227 (5); (1340) ( $1\frac{1}{2}$ ); 1430 (5 br.); 1714 (5); 2922 (10); (2969) ( $1\frac{1}{2}$ ).									

Die Annahme einer Störung durch eine isomere Substanz, etwa  $\text{H}_2\text{C}=\text{COH}-\text{CH}_3$ , dürfte weder rein chemisch noch physikalisch wahrscheinlich sein; zwar entspricht die Frequenz 3016 der C-H-Frequenz im Bindungstypus  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$  (vgl. V, Tab. 71), jedoch ist im Ramanspektrum keinerlei Andeutung für die zur C=C-Bindung gehörige Frequenz  $\nu' = 1600 \text{ cm}^{-1}$  vorhanden.

#### Zinkazetat (Tabelle 74). (Bezeichnung: B. A. S. F.)

Vorbehandlung: Einmalige Umkristallisation aus Wasser. Spaltbreite 0.06, Temperatur 23°, Expositionszeit 12 Stunden. Die 40%ige wässrige Lösung gab auf schwachem Untergrund außer den in Tabelle 74 nicht aufgenommenen Wasserbanden nur sehr schwache und außerordentlich diffuse Ramanlinien. Der violette und gelbgrüne Teil des Spektrums ist trotz der zwölfstündigen Belichtung unterexponiert, so daß dort die Ramanlinien fehlen und die Zuordnung sehr erschwert und unsicher

Tabelle 74.

#### Zinkazetat $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ . Platte 189.

$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung
24451	0 br.	<i>q</i> —2937	22791	2	?	21589	1	<i>e</i> —1349 [ <i>i</i> ]
24400	00	<i>p</i> —2953?	22333	1	<i>e</i> —605	21521	2 br.	<i>e</i> —1417
23773	2 s.br.	<i>k</i> —932	22165	1	<i>e</i> —773	21329	$\frac{1}{2}$	?
23583	0	<i>i</i> —933	22131	1	<i>e</i> —807	20000	1	<i>e</i> —2938
23508	0 br.	?	22064	1	<i>f</i> —931	19344	1	?
23433	0	?	22002	3	<i>e</i> —936	19272	$\frac{1}{2}$	?
23346	00	<i>k</i> —1359	21837	$\frac{1}{2}$	?	19223	0	?
23289	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1416	21770	4	<i>k</i> —2935			
$\nu$	(605) (1); (773) (1); (807) (1); 934 (3); 1342 (1); 1416 (2 br.); 2939 (4).							

wird; dementsprechend fanden von 23 Linien acht überhaupt keine Zuordnung, und von den übrigen ist bei dreien die Zuordnung unsicher.

#### Azetonitril (Tabelle 75). (Bezeichnung: „Merck“.)

Vorbehandlung: Einmalige Fraktionierung. Spaltbreite 0.06 mm, Temperatur 22°, Expositionszeit 3 Stunden. Die Platte zeigte nur ganz schwachen Untergrund, mittlere klassische Streuung sowie relativ scharfe und (abgesehen vom violetten Teil) kräftige Ramanlinien. Von den 17 Linien der Tabelle 75 wurden zwei wenig intensive nicht zugeordnet und eine Ramanfrequenz ( $\nu' = 1228$ ) ist wegen nur einmaligen Vorkommens unsicher.

Petrikaln und Hochberg<sup>8</sup> gaben ursprünglich für

<sup>8</sup> A. Petrikaln, J. Hochberg, Z. physikal. Chem. 3, 1929, S. 217, Berichtigung auf S. 405.



Azetonitril an: 380 (4), 482 (4), 915 (3), 1169 (5), 1230 (2), 1364 (3), 2250 (4), 2914 (4). In einer Berichtigung wurden auf Grund besserer Zuordnung die Frequenzen 482, 1159, 1364 wieder gestrichen. Dazu bemerken wir, daß wir glauben, an der Existenz von 1370 festhalten zu müssen; sie fällt zwar bei ihrem zwei-

Azetonitril  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CN}$ . Platte 163.

[illegible]

maligen Vorkommen in Tab. 75 beidemal mit einer anderen Frequenz zusammen; doch ist in einem Fall, nämlich bei  $\nu' = 23332$ , die verschobene Linie erstens deutlich doppelt und zweitens zu stark, als daß sie durch  $m-2250$  allein befriedigend erklärt werden könnte.

*n*-Butylbromid C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br. Platte 162.

$\nu_1$	$I$	Zuordnung	$\nu_1$	$I$	Zuordnung	$\nu_1$	$I$	Zuordnung
24516	10	Hg $i[q-2872]$	22711	$1/4$	$f-284$	21799	1	( $e-1139$ ) ?
24483	0	$p-2870$	22664	2	$e-274 [m]$	21777	3	$k-2928$
24454	1	$q-2934$	22481	0	$g-558$	21745	4	$k-2960$
24423	2 br.	$k-282 [q, p, o]$	22435	00	$f-560$	21690	1 br.	$e-1248$
24388	$1/2$	$p-2965$	22379	5	$e-559$	21650	1 br.	$i-2866$
24148	1	Hg, $k-557$	22301	2	$e-637$	21555	00	$i-2961$
24069	0	$k-636$	22201	$1/2$	$f-794 ?$	21500	2s. br.	$e-1438$
23646	00 ?	$k-1059$	22145	$1/2$	$e-793 [f] ?$	20076	00 br.	$e-2862 [Hg]$
23485	00	$e+547$	22081	$1/2$	$e-857 ?$	20009	0 br.	$e-2929$
23443	00	$k-1262$	22047	$1/4$	?	18033	2	$c-275$
23263	$1/2$ br.	$k-1442$	21967	0	?	17750	3	$c-558$
23216	$1/2$	$e+278$	21883	$1/2$ br.	$e-1055$	17670	1	$c-638$
22794	$1/4$	?	21841	5	$k-2864$			

$\nu$	279 (2); 557 (5); 637 (2); 794 ( $1/2$ ?); 853 ( $1/2$ ?); 1057 ( $1/2$ ); (1139) (1); 1257 (1 br.); 1440 (2 br.); 2865 (5); 2930 (3); 2962 (4).
-------	--

## Butylbromid (normal). (Tabelle 76.) (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Trocknung über  $\text{CaCl}_2$  und einmalige Fraktionierung. Spaltbreite  $0.06 \text{ mm}$ , Temperatur  $21^\circ$ , Expositionszeit 3 Stunden. Auf fast unmerklichem Untergrund ergab sich bei relativ schwacher klassischer Streuung ein kräftiges Ramanspektrum mit 38 Linien, von denen drei nicht zugeordnet werden konnten und bei drei anderen ( $\nu' = 794, 853, 1139$ ) die Zuordnung unsicher ist. Zwei Linien ( $\nu' = 279$  und  $557$ ) treten auch blauverschoben auf. Butylbromid gehört zur Reihe der in Mitteilung V behandelten Alkylhaloide.

Tabelle 77.

Allylkohol  $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$ . Platte 170.

$\nu'$	$I$	Zuordnung	$\nu'$	$I$	Zuordnung	$\nu'$	$I$	Zuordnung
24405	1	$p-2948$	23227	1	$i-1289$	21733	2 br.	$e-1205$
24373	5 br.	$q-3015[o]$	23059	4	$k-1646$	21703	10 br.	$k-3002[f]$
24305	2	$q-3083$	22649	1	$m-2943$	21653	4	$e-1285[i]$
24275	2	$k-430[p, o]$	22591	1 s.br.	$m-3001$	21619	3	$k-3086$
24206	1	$o-3087$	22504	2	$e-434[m]$	21531	3 br.	$e-1407[i]$
24159	0 s.br.	$k-546$	22390	1	$e-548$	21477	3 br.	$e-1461[i]$
24108	00	$k-597$	22341	$\frac{1}{2}$	$e-597$	21428	$\frac{1}{2}$	$i-3088$
23834	$\frac{1}{2}$	$k-871$	22296	$\frac{1}{2}$	?	21350	$\frac{1}{2}$	$f-1645$
23797	1	$k-908$	22061	2	$e-877$	21293	7	$e-1645$
23717	$\frac{1}{2}$	$k-988$	22036	2	$e-902$	20080	$\frac{1}{4}$	$e-2858$
23671	$\frac{1}{4}$ br.	$k-1034$	21995	$\frac{1}{2}$	$f-986, f-1028$	20010	$\frac{1}{4}$	$e-2928$
23491	1 br.	$k-1215$	21954	2	$e-984$	19926	2	$e-3012$
23417	4	$k-1288$	21917	2	$e-1021$	19854	$\frac{1}{4}$	$e-3084$
23287	2 s.br.	$k-1418$	21845	4 s.br.	$k-2860$	17883	$\frac{1}{2}$	$e-425$
23249	2 br.	$k-1456$	21790	4 s br.	$k-2915[f]$			
$\nu'$	430 (2); 546 (1 br.); 597 ( $\frac{1}{2}$ ); 874 (2); 905 (2); 986 (2); 1028 (2 br.); 1210 (2 br.); 1287 (4); 1412 (3 s. br.); 1458 (3 br.); 1645 (6); 2859 (4 br.); 2934 (4 br.); 3008 (10 br.); 3086 (3).							

## Allylkohol (Tabelle 77). (Bezeichnung: „Merck“.)

Vorbehandlung: Trocknung über  $\text{CaO}$ , einmalige Fraktionierung. Spaltbreite  $0.06 \text{ mm}$ , Temperatur  $19^\circ$ , Expositionszeit  $4\frac{1}{2}$  Stunden. Wir erhielten nur ganz schwachen Untergrund, mittelstarke klassische Streuung und starke, teilweise sehr diffuse Ramanlinien. In dem linienreichen Spektrum der Tab. 77 konnte von 44 Linien eine nicht zugeordnet werden, während die übrigen durch 16 Ramanfrequenzen erklärbar waren.

Allylkohol wurde bereits von Venkateswaran-Karl<sup>9</sup>, bzw. Ganesan-Venkateswaran (l. c.) ausge-

<sup>9</sup> S. Venkateswaran-A. Karl, Z. physikal. Chem. 1, 1928, S. 466.

messen; letztere finden aus einem bis ins Ultraviolette ( $\nu' = 26843 \text{ cm}^{-1}$ ) gehenden Spektrum mit 48 verschobenen Linien die folgenden 21 Ramanfrequenzen: (gekammerte Werte kommen nur einmal vor und sind fraglich): (291) (0), (361) (0), 437 (2), 496 (0), 551 (1), 642 (0), (754) (0), 911(2), 997 (2), 1031 (1), 1105 (2), 1155 (1), 1289 (3), 1329 (2), 1419 (2), 1468 (2), 1649 (4), (2868) (2), (2928) (2), 3014 (4 br.), 3079 (1). Der Unterschied gegenüber unserem Ergebnis ist nicht unwesentlich; dies liegt nicht allein an Zuordnungsverschiedenheiten, sondern auch am direkten experimentellen Befund. Zum Beispiel fehlen unsere starke (4!)-Linie bei  $\nu' = 23059 \text{ cm}^{-1}$  sowie die immerhin kräftigen Linien bei 24305 und  $22061 \text{ cm}^{-1}$  im Spektrogramm der indischen Autoren.

Tabelle 78.

*m*-Dichlorbenzol  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ . Platte 164.

$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung
24312	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> -393[ <i>q, i</i> ]	22765	3	<i>e</i> -173	21824	4	<i>e</i> -1114
24280	0	<i>k</i> -425 [ <i>p</i> ]	22742	} 5 s. }	<i>e</i> -204	21634	6 br.	<i>k</i> -3071
24046	1	<i>k</i> -659	22724			21443	$\frac{1}{2}$ br.	<i>i</i> -3073
23705	3	<i>k</i> -1000	22576	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> -419	21363	3	<i>e</i> -1575
23669	0	<i>k</i> -1036	22544	4	<i>e</i> -394	19866	1 br.	<i>e</i> -3072
23634	$\frac{1}{2}$ br.	<i>k</i> -1071	22515	2	<i>e</i> -423 [ <i>m</i> ]	18132	2	<i>c</i> -176
23578	2	<i>k</i> -1127	22281	3	<i>e</i> -657	18105	5 br.	<i>c</i> -203
23516	1	<i>i</i> -1000	22173	0	?	17917	2	<i>c</i> -391
23336	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> +398	22004	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> -991	17886	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> -422
23130	4 br.	<i>k</i> -1575	21945	8	<i>e</i> -993	17651	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> -657
23110	00	<i>e</i> +172	21918	0	<i>e</i> -1029			
22759	2	<i>f</i> -200	21879	3 br.	<i>e</i> -1059 [ <i>f</i> ]			
<hr/>								
$\nu'$	174 (3); 196—210 (5); 394 (4); 422 (2); 658 (3); 996 (8); 1028 (0) 1065 (3 br.); 1120 (4); 1575 (4 br.); 3072 (6 br.);							

*m*-Dichlorbenzol (Tabelle 78). (Bezeichnung B. A. S. F.)

Vorbehandlung: Trocknung über  $\text{CaCl}_2$ , zweimalige Destillation unter vermindertem Druck. Spaltbreite 0.06 mm, Temperatur  $18^\circ$ , Expositionszeit  $2\frac{1}{2}$  Stunden. Die Platte zeigte auf merklichem Untergrund starke klassische Streuung und kräftig entwickelte Ramanlinien und war im violetten Teil etwas unterexponiert. Von 34 Linien der Tabelle 78 bleibt eine bezüglich Zuordnung ungeklärt. Zwei Linien ( $\nu' = 174$  und 394) treten auch blauverschoben auf; die Linie bei 204 ist ausnehmend breit und bandartig. Diese Aufnahme von *m*-Dichlorbenzol bildet die Ergänzung zu den beiden anderen Isomeren des Dichlorbenzols, über welche wir in Mitteilung II berichtet haben. Der Vergleich der Ergebnisse wird an Hand der Fig. 3, S. 17, durchgeführt werden.



## Diphenyl (Tabelle 79). (Bezeichnung: B. A. S. F.)

Vorbehandlung: Dreimalige Destillation unter vermindertem Druck. Spaltbreite 0.025 mm, Temperatur 85°, Expositionszeit 2 $\frac{1}{4}$  Stunden. Die Substanz gab sehr starken Untergrund, aber trotzdem gut meßbare kräftige Ramanlinien, allerdings bei unterexponiertem violettem und gelbgrünem Spektralteil. Die 33 Linien der Tabelle 79 konnten mit zwei Ausnahmen zugeordnet werden und führten zu 16 Ramanfrequenzen, von denen vier wegen nur einmaligen Vorkommens unsicher sind.

Tabelle 79.

Diphenyl C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Platte 190.

$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung
23746	1	?	23095	5	<i>k</i> —1600	21945	5	<i>e</i> —993
23710	4	<i>k</i> —995	22799	$\frac{1}{2}$	?	21919	2	<i>e</i> —1019
23681	1	<i>k</i> —1024 [ <i>i</i> ]	22675	1 br.	<i>e</i> —263	21791	1	<i>e</i> —1147
23560	1	<i>k</i> —1145	22630	1	<i>e</i> —308	21747	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —1191 [ <i>g</i> ]
23514	1	<i>k</i> —1191 [ <i>i</i> ]	22541	2	<i>e</i> —397 [ <i>m</i> ]	21715	1	<i>e</i> —1223 [ <i>f</i> ]
23466	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —1239	22430	$\frac{1}{2}$	<i>g</i> —609?	21658	8	<i>k</i> —3047, <i>e</i> —1283
23421	6	<i>k</i> —1284	22378	0	<i>f</i> —617	21483	0	<i>i</i> —3033 [ <i>f</i> ]
23391	0	<i>i</i> —1125	22331	1	<i>e</i> —607	21436	2	<i>e</i> —1502 [ <i>g</i> ]
23230	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> —1286	22207	2	<i>e</i> —731 [ <i>g</i> ]	21384	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> —1611
23200	1	<i>k</i> —1505	22164	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> —831	21350	3	<i>e</i> —1588
23115	3	<i>k</i> —1590	22103	2	<i>e</i> —835	21332	5	<i>e</i> —1606
$\nu$	(263) (1 br.); (308) (1); (397) (2); 611 (1); (731) (2); 833 (2); 994 (5); 1022 (2); 1146 (1); 1191 (1); 1230 (1); 1283 (5); 1503 (2); 1589 (3); 1609 (5); 3047 (8).							

## Benzoesäure (Tabelle 80).

(Bezeichnung: „Merek von bestimmter Verbrennungswärme.“)

Vorbehandlung: einmalige Destillation. Eine 30%ige Lösung in Alkohol gab mit 0.04 mm Spaltbreite und 8 $\frac{3}{4}$  Stunden Expositionszeit bei 19° ein Spektrum mit starkem Untergrund, starken unverschoben gestreuten Primärlinien und 38 verschobenen Linien; von diesen konnten drei nicht zugeordnet werden. Nach Absonderung der aus Tabelle 43 in Mitteilung V bekannten Ramanfrequenzen des Äthylalkohols, die ausnahmslos im Mischspektrum vertreten sind, verbleiben 10 der Benzoesäure zuzuschreibende Linien, von denen vier nicht ganz gesichert sind.

## Benzoesäuremethylester (Tabelle 81). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Trocknung über CaCl<sub>2</sub> und einmalige Destillation unter vermindertem Druck. Im Licht der Hg-Lampe







wegen des Auftretens von starkem Untergrund im Spektrogramm zu keinem befriedigenden Ergebnis. Wohl sind die starken Benzolkernlinien kräftig vertreten, jedoch konnte die Mehrzahl der im blaugrünen Spektralteil bemerkbaren schwachen Linien, die wegen der Unterbelichtung des violetten Teiles nur einmal vorkommen, nicht zugeordnet werden. Von einer Wiedergabe der Resultate soll daher vorläufig abgesehen werden. Die gleichen Schwierigkeiten fanden wir bei den wässrigen Lösungen der Bernstein- und Oxalsäure; erst die Ester der zweibasischen Säuren verhielten sich gutmütig und führten zu den nachfolgenden Ergebnissen.

**Bernsteinsäurediäthylester** (Tabelle 83). (Bezeichnung: B. A. S. F.)

Vorbehandlung: Trocknung über  $\text{CaCl}_2$ , einmalige Fraktionierung. Spaltbreite 0.06 mm, Temperatur 18°, Expositionszeit 3½ Stunden. Die Platte zeigt auf schwachem Untergrund 24 im allgemeinen sehr schwache und diffuse Ramanlinien; zwei davon blieben ungeklärt, von den restlichen ist eine ( $\nu' = 344$ ) unsicher.

Tabelle 83.

**Bernsteinsäurediäthylester**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ .  
Platte 167.

$\nu'_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu'_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu'_1$	<i>I</i>	Zuordnung
24454	2	<i>q</i> —2934	22794	½	<i>i</i> —1722	21728	4	<i>k</i> —2977
24415	3 s. br.	<i>q</i> —2973 [ <i>p</i> ]	22594	½	<i>e</i> —344	21583	2	<i>i</i> —2933 [ <i>g</i> ]
23852	1	<i>k</i> —853	22149	½	<i>f</i> —846	21540	1	<i>i</i> —2976 [ <i>f</i> ]
23676	00	<i>k</i> —1029 [ <i>i</i> ]	22089	3	<i>e</i> —849	21488	3	<i>e</i> —1450
23593	0	<i>k</i> —1112	21995	½	<i>f</i> —1000(?)	21203	2	<i>e</i> —1735
23397	0	?	21926	1	<i>e</i> —1012	20058	1	Hg [ <i>f</i> —2937]
23284	0	?	21839	2	<i>e</i> —1099	20001	2	<i>e</i> —2937
23248	2	<i>k</i> —1457	21777	6	<i>k</i> —2928	19958	1	<i>e</i> —2980
$\nu'$	(344) (½); 849 (3); 1014 (1); 1106 (2); 1454 (3); 1729 (2); 2933 (6); 2976 (4).							

**Malonsäurediäthylester** (Tabelle 84). (Bezeichnung: B. A. S. F.)

Vorbehandlung: Trocknung über  $\text{CaCl}_2$ , zweimalige Vakuumdestillation. Spaltbreite 0.07 mm, Temperatur 19°, Expositionszeit 4 Stunden. Wir erhielten auf schwachem Untergrund wieder nur schwache und diffuse Ramanlinien; die Zuordnung der 36 Linien ist nicht sehr befriedigend, da zwei Linien ungeklärt blieben, drei der angegebenen 13 Ramanfrequenzen unsicher sind und die Zahlenübereinstimmung der zueinander-

gehörigen Frequenzen schlechter ist als sonst; zwei Frequenzen ( $\nu' = 854, 948 \text{ cm}^{-1}$ ) sind wahrscheinlich doppelt.

Tabelle 84.

Malonsäurediäthylester  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ . Platte 173.

$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung
24449	2	<i>q</i> —2939	23252	3 br.	<i>k</i> —1453	22013	2	} <i>e</i> —938
24411	2 br.	<i>q</i> —2977 [ <i>p</i> ]	22790	0	<i>i</i> —1726	21987	2	
24311	0	<i>o</i> —2983	22651	$\frac{1}{2}$	<i>m</i> —2941	21912	3 br.	<i>e</i> —1026
24034	0	<i>k</i> —671	22600	1	<i>m</i> —2992	21834	4	<i>e</i> —1104
23860	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —845	22565	1	<i>e</i> —373	21772	8	<i>k</i> —2933 [ <i>e</i> ]
23748	0	<i>k</i> —957	22505	$\frac{1}{4}$ br.	?	21733	7 br.	<i>k</i> —2972
23673	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1032 [ <i>i</i> ]	22377	1	<i>e</i> —561	21581	1	<i>i</i> —2935 [ <i>g</i> ]
23589	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —1116	22338	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> —657	21542	1	<i>e</i> —1396 [ <i>i, f</i> ]
23541	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —1164	22268	3	<i>e</i> —670	21486	4	<i>e</i> —1452
23433	$\frac{1}{4}$	?	22157	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> —838	21194	3 br.	<i>e</i> —1744
23403	$\frac{1}{4}$	<i>i</i> —1113	22097	3	} <i>e</i> —853	19995	2	<i>e</i> —2943
23316	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —1389	22073	3		19957	1 br.	<i>e</i> —2981
$\nu'$	373 (1); (561) (1); 666 (3); 854 (3 br.); 948 (2 br.); 1029 (3 br.); 1111 (4); (1164) ( $\frac{1}{4}$ ); 1393 (1); 1452 (4 br.); 1735 (3 br.); 2938 (8); 2980 (7 br.).							

Oxalsäurediäthylester (Tabelle 85). (Bezeichnung: B. A. S. F.)

Behandlung wie Nr. 83. Spaltbreite 0.06 mm, Temperatur 18°, Expositionszeit 3 Stunden. Die Platte zeigt auf mittelstarkem Untergrund 28 im allgemeinen breite und diffuse Linien. Bis auf eine wurden alle zugeordnet, jedoch ist  $\nu' = 314$

Tabelle 85.

Oxalsäurediäthylester  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ . Platte 165.

$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung
24451	2 br.	<i>q</i> —2937	22558	1	<i>e</i> —380	21575	1	<i>i</i> —2941
24413	3 s. br.	<i>q</i> —2975 [ <i>p</i> ]	22126	0	<i>f</i> —869	21536	1 br.	<i>i</i> —2980 [ <i>f</i> ]
24311	00	<i>o</i> —2982	22077	4 br.	<i>e</i> —861	21486	4 br.	<i>e</i> —1452
23839	1	<i>k</i> —866	22027	$\frac{1}{4}$	<i>g</i> —1012	21176	4	<i>e</i> —1762
23674	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —1031	21980	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> —1015	20001	$\frac{1}{2}$ br.	<i>e</i> —2937
23597	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —1108	21923	2 br.	<i>e</i> —1015	19958	$\frac{1}{2}$ br.	<i>e</i> —2980
23411	0 s. br.	<i>k</i> —1294	21839	3	<i>e</i> —1099	17998	1 br.	<i>c</i> —310
23252	3	<i>k</i> —1453	21779	7 br.	<i>k</i> —2926	17922	0	<i>c</i> —386
22800	1	?	21724	7 s. br.	<i>k</i> —2981			
22621	3 br.	<i>e</i> —317 (?)	21668	0	<i>e</i> —1270			
$\nu'$	314 (3 br. ?); 383 (1); 865 (4 br.); 1018 (2 br.); 1104 (3); 1282 (0 br.); 1452 (4 br.); 1762 (4); 2937 (7 br.); 2980 (7 s. br.).							

unsicher, da an den zwei Spektralstellen, wo sich diese verschobene Linie findet, die Linien  $m-2971$  bzw. eine Hg-Linie zu erwarten sind. Auch die Zuordnung  $f-1015$  und  $e-1015$  ist wegen der relativ hohen Intensität dieser Linien fraglich. Vielleicht wäre besser:  $e-911$  und  $e-948$ , so daß sich das Ramanspektrum um diese zwei schwachen Linien, die auch in Azeton und im Malonsäureester vorkommen, vermehren würde.

### Diskussion.

In Figur 1 sind die in den Tabellen 73 bis 85 ermittelten Ramanfrequenzen zeichnerisch dargestellt. An inneren Schwingungen sind hierbei vertreten: die C-H-Frequenzen, die sich wieder dem in Mitteilung V gegebenen Schema einordnen und je nach der Besetzung der restlichen drei Valenzstellen des C-Atomes zwischen  $\nu' = 2860$  und  $3090 \text{ cm}^{-1}$  liegen; zu den C-H-Frequenzen zählen wir nach dem genannten Schema auch die Frequenz um 1440, die auch in den Beispielen der Fig. 1 nur auftritt, wenn in irgendeiner Molekülgruppe mindestens 2 H-Atome am selben C-Atom sitzen. Daher fehlt diese Frequenz im Dichlorbenzol, Diphenyl und in Benzoesäure; in Azetonitril scheint sie auf den merklich tieferen Wert 1370 erniedrigt zu werden, ähnlich wie eine Erniedrigung auch in den Salzen der Essigsäure (vgl. Ammonium-, Na-, Zn-Azetat in den Tabellen 49, 50, 74) und in Äthylen eintritt. Ferner ist die  $C \equiv N$ -Frequenz  $\nu' = 2246$  in Azetonitril, die  $C = C$ -Frequenz  $\nu' = 1645$  in Allylalkohol und die  $C = O$ -Frequenz in allen (Ausnahme Zinkazetat) Molekülen mit der Karbonylgruppe vertreten; letztere zeigt auch wieder die charakteristische Verschiebung zu tieferen Werten, wenn der Karbonylgruppe, so wie in Benzoesäure, die Hydroxylgruppe benachbart ist.

Im einzelnen sind vielleicht folgende qualitative Bemerkungen von Interesse: In Fig. 2 ist eine Anzahl der zur Essigsäure gehörigen Ester und Salze unter Weglassung der Frequenzen über  $1800 \text{ cm}^{-1}$  zusammengestellt. Die große Ähnlichkeit der Spektren entspricht der chemischen Zusammengehörigkeit der Substanzen. Die kräftige Frequenz der Essigsäure bei  $\nu = 890 \text{ cm}^{-1}$  wurde schon in unserer ersten Mitteilung der Schwingung der Methylgruppe gegen den Molekülrest zugeschrieben; beim Übergang zu den Estern rückt die Frequenz entsprechend der Gewichtszunahme des Molekülrestes zu kleineren Werten, doch ist ihr Verhalten im Zyanessigsäureester nicht durchsichtig. Bei den in Lösung gemessenen Salzen, bei denen infolge Dissoziation  $H_3C$  wohl stets gegen  $COO$  schwingt, ist die betreffende Frequenz erwartungsgemäß konstant. Die Erhöhung gegenüber dem Wert in Essigsäure ist jedoch stärker, als der Gewichtsverminderung entspricht, so daß ein konstitutiver Einfluß vorzuliegen scheint, der die Bindung der Methylgruppe verfestigt.

Auffallend ist ferner das Ausbleiben der Frequenz 630 beim Übergang zu Zyanessigsäureester. Es würde dies, wie wir



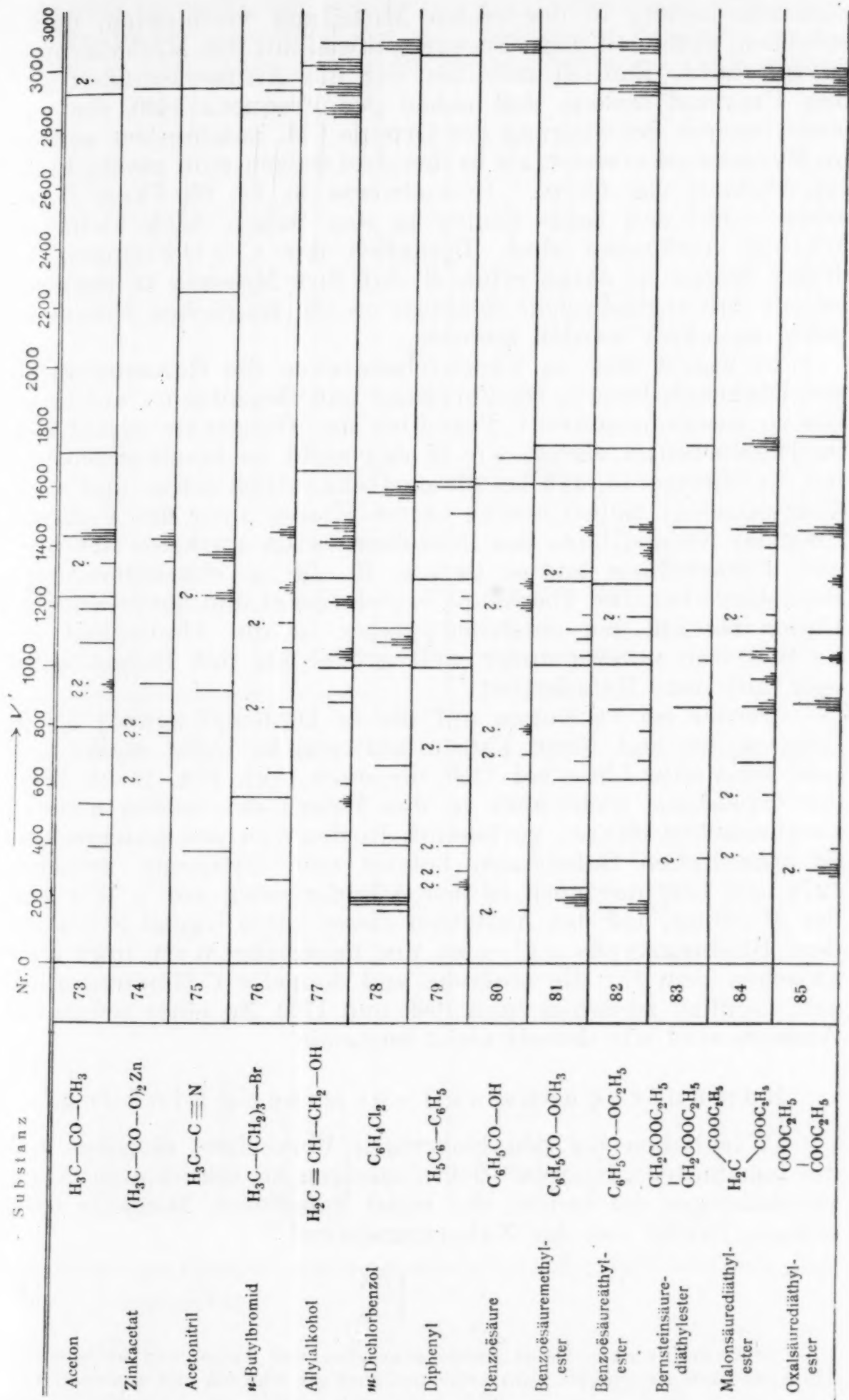


Fig. 1.

ebenfalls bereits in der ersten Mitteilung vermuteten, dafür sprechen, daß auch diese Frequenz etwas mit der Methylgruppe zu tun habe. Endlich möchten wir die Aufmerksamkeit auf den Umstand lenken, daß neben der Frequenz 1440, die wir einer inneren Schwingung der Gruppe  $\text{CH}_2$  zuschreiben, sowohl im Zyanessigsäureester als in den drei Salzen eine zweite Linie im Abstand von  $65\text{ cm}^{-1}$  (Einzelwerte 56, 64, 65,  $74\text{ cm}^{-1}$ ) erscheint und daß beide Linien in den Salzen nach kleineren Werten verschoben sind. Bezüglich der  $\text{C}=\text{O}$ -Frequenz in diesen Salzen sei daran erinnert, daß ihre Messung zu unsicher ist, als daß irgendwelche Schlüsse an die fraglichen Frequenzwerte geknüpft werden könnten.

In Fig. 3 sind zu Vergleichszwecken die Ramanspektren von Diphenyl, Benzol, Dichlorbenzol und Benzoessäure mit ihren Estern zusammengestellt. Bezüglich der Biderivate ergibt sich im Dichlorbenzol ebenso wie in den nicht nochmals gezeichneten Xylolisomeren, daß bei diesen (bekanntlich ortho- und para-dirigierenden) Substituenten erster Klasse auch die Veränderung der Normallinien des Benzolkernes am stärksten in Ortho- und Parastellung ist, so daß z. B. die so charakteristische Benzollinie bei 1000 überhaupt verschwindet und dafür kräftige Linien bei 740 neu entstehen; daher ist die Ähnlichkeit der *o-p*-Spektren untereinander weit größer als mit Benzol selbst oder mit dem Metaderivat.

Ferner sei verwiesen auf die in Diphenyl sowohl als in Benzoessäure und ihren Estern auftretende, meist starke und sehr konstante Linie bei 1280, die auch (vgl. Fig. 1) im Ester der Oxalsäure, nicht aber in den Estern der beiden anderen zweibasischen Säuren vorkommt. In den von uns untersuchten 80 organischen Substanzen kommt eine Frequenz zwischen 1270 und 1290 nur noch in den Allylderivaten vor<sup>10</sup>. Wir sind der Meinung, daß das Auftreten dieser Linie irgend etwas mit dem Bindungstypus  $=\text{C}-$  zu tun habe; ihr Wert liegt auch zwischen dem für die einfache und doppelte C-Bindung gültigen, nämlich zwischen rund 1000 und 1700. Zu einer präziseren Aussage sind wir derzeit nicht imstande.

### Ramanfrequenz und chemische Bindung.

Wir haben bei den bisherigen Versuchen, einzelne, z. B. die konstanten „inneren“ Schwingungen zu bestimmten Atomverbindungen im Innern der meist komplexen Moleküle zuzuordnen, häufig von der Näherungsformel<sup>11</sup>

$$\nu' = k \sqrt{\frac{A}{\mu}} \quad (1)$$

<sup>10</sup> Anmerkung: Dabei wurde abgesehen von Anisol und buttersaurem Äthyl, wo diese Frequenzen zwar auftreten, aber als schwach und ungesichert bezeichnet sind. <sup>11</sup> Die „Frequenz“  $\nu$  ist in  $\text{sec}^{-1}$ , die Wellenzahl  $\nu' = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$  ist in  $\text{cm}^{-1}$  gemessen; Analoges gilt für die Größen  $\omega_0$ ,  $\omega_0'$  und  $b$ ,  $b'$ .

Gebrauch gemacht, um wenigstens überschlagsweise einen Anhaltspunkt für die Größe der zu erwartenden Frequenz zu erhalten. In Gleichung 1 ist  $A$  die thermochemisch (oder spektro-

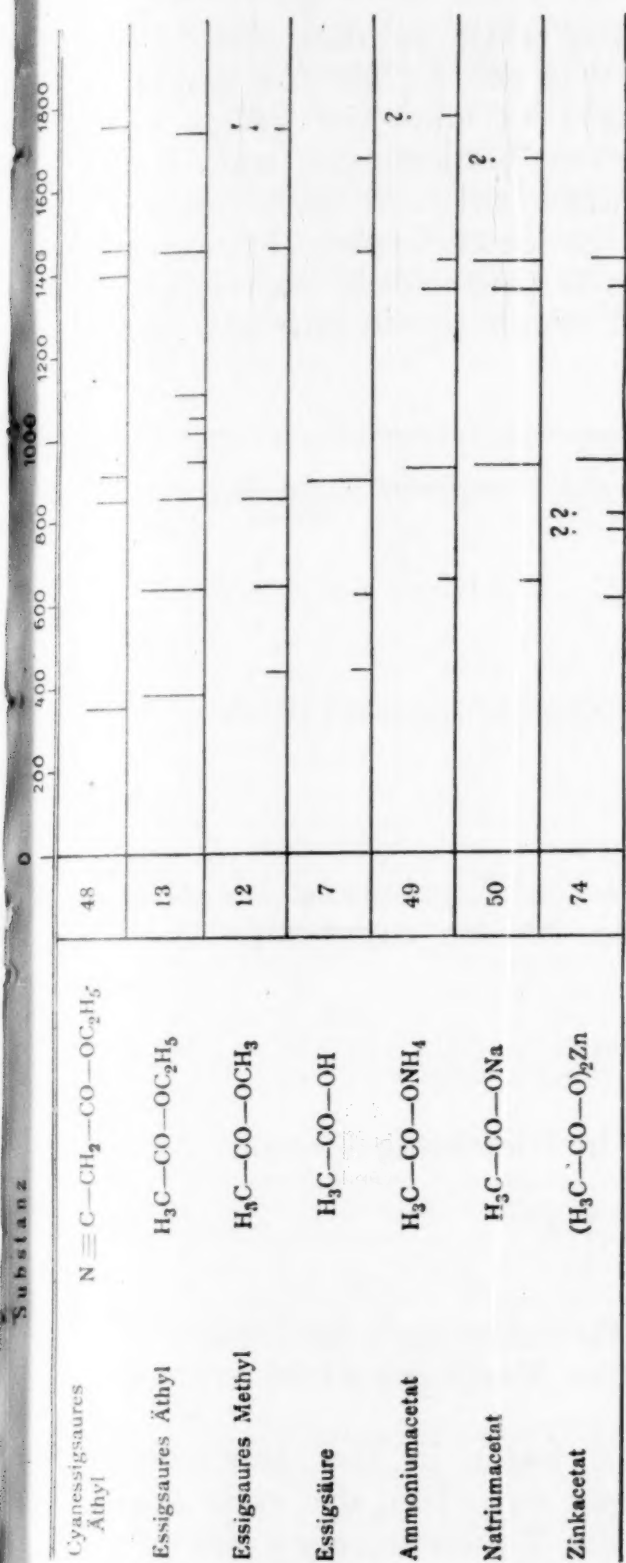


Fig. 2.

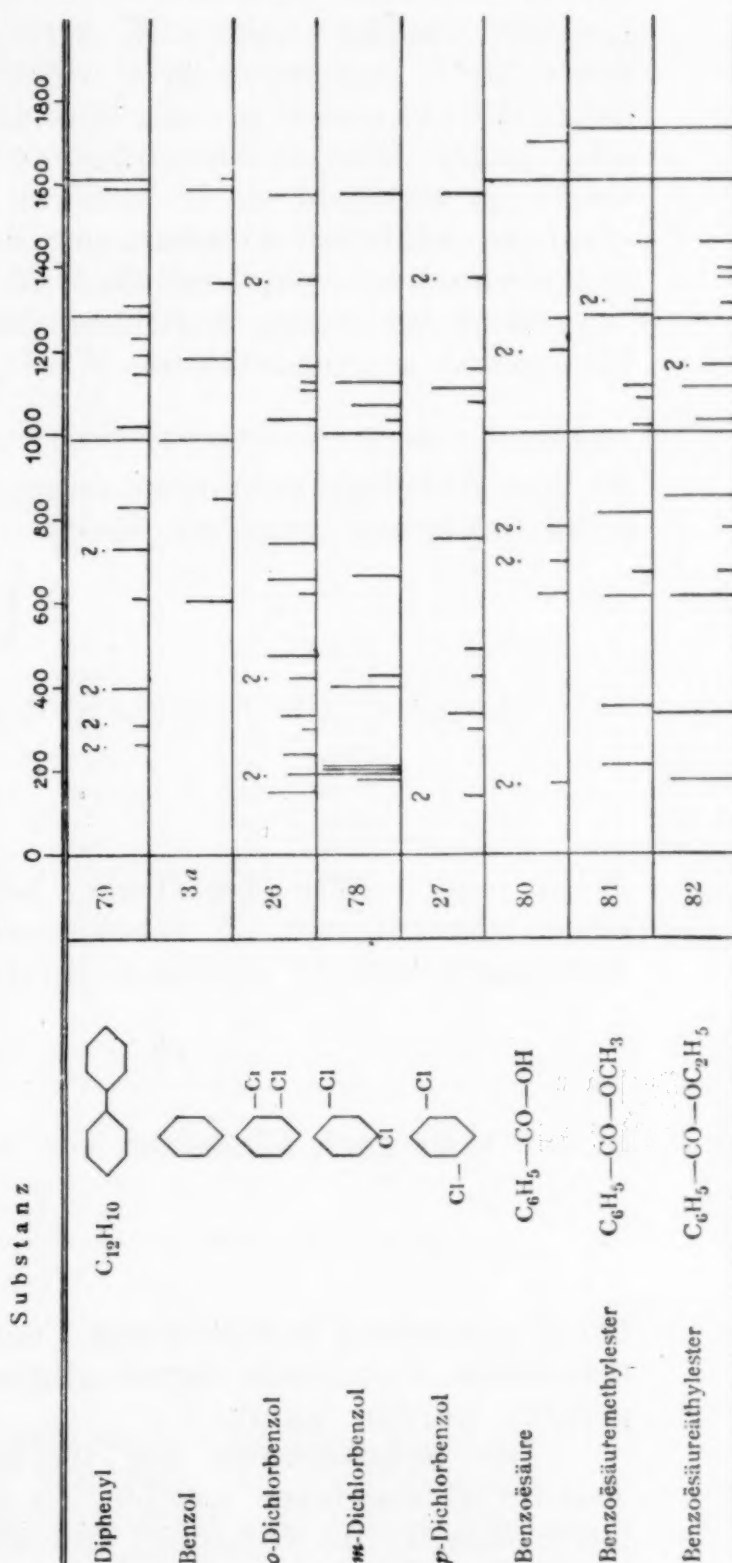


Fig. 3.

skopisch) bestimmte Aufspaltungsarbeit der betreffenden Bindung in kcal/Mol.,

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

ist die reduzierte Masse des schwingenden Systems und  $k$  eine empirische Konstante, zu deren Bestimmung  $\nu$ ,  $\mu$  und  $A$  für



mindestens einen Fall bekannt sein müssen; als solcher Bezugsfall war von uns die sehr konstante und gesicherte aromatische C-H-Frequenz mit  $\nu' = 3050 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A = 101 \text{ kcal/Mol.} \frac{1}{\mu} = 1.0833$  gewählt worden (vgl. z. B. Mitteilung III), so daß sich der Wert für  $k$  berechnet zu  $k = 291.5$ . Wie die Erfahrung zeigte, führt die Anwendung von Gleichung 1 in manchen Fällen zu sehr guter Übereinstimmung zwischen Experiment und Erwartung, während sie in anderen Fällen zu nicht mehr als zu einer ungefähren Abschätzung der zu erwartenden Frequenz zu gebrauchen war. Und dies ist auch theoretisch begreiflich.

Sind die beiden schwingenden Partner durch eine mit der Elongation  $x$  proportionale Kraft

$$K = f \cdot x \quad (2)$$

an ihre Ruhelage gebunden, dann ist die Frequenz ihrer Schwingungsbewegung gegeben durch

$$\omega_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (3)$$

Die potentielle Energie in der Schwingungsamplitude  $a$  ist

$$E = \frac{1}{2} f \cdot a^2 \quad (4)$$

Wird jene größte Amplitude, bei deren Erreichung die Bindung zerreißt, mit  $a^*$  bezeichnet, so ist die zugehörige Aufspaltungsarbeit  $E^*$  gegeben durch

$$E^* = \frac{1}{2} f \cdot (a^*)^2 \quad (4a)$$

so daß man nach Einsetzen von 4 a in Gleichung 3 erhält:

$$\omega_0 = \frac{1}{\pi \cdot a^* \sqrt{2}} \sqrt{\frac{E^*}{\mu}} \quad (1a)$$

Die Konstante  $k$  in Gleichung 1 enthält daher noch die klassische maximale Amplitude, deren allgemeine Konstanz nicht vorausgesetzt werden kann.

Die Schwankung der Größe  $k$  kann in der folgenden Tabelle 86 abgelesen werden. In dieser enthalten die erste und letzte Spalte die Bindung, für die die Zahlenangaben der betreffenden Zeile gelten; in der zweiten Spalte ist das Molekül angegeben, aus dessen Ramanspektrum (Literaturhinweis in Spalte 3) die in der vierten Spalte angeführte Ramanfrequenz  $\nu'$  entnommen und für welches die reduzierte Masse (Spalte 5) gilt. Die sechste Spalte enthält die Spaltungsarbeiten  $A$  in kcal/Mol. nach H. G. Grimm, Handbuch der Physik, Bd. 15, p. 532 ff., und die siebente Spalte gibt den nach Gleichung 1 gerechneten Wert des Proportionalitätsfaktors  $k$  an. Man sieht, daß inner-

halb gewisser Gruppen von Bindungen  $k$  zwar nahe konstant ist, von Gruppe zu Gruppe aber nicht unbeträchtlich, zwischen 292 und 391, variiert. Eine Gruppe bilden z. B. die Hydride, bei denen  $k$  einen Wert 293 besitzt, wobei aber O-H und N-H herausfallen;  $k \sim 325$  findet sich bei N-H, C-C, C=O, C-O, C-N;  $k \sim 348$  bei C  $\equiv$  O, O = O;  $k \sim 386$  bei C  $\equiv$  C, C = C, C  $\equiv$  N, N  $\equiv$  N; die letzten zwei hohen  $k$ -Werte also durchwegs bei mehrfachen Bindungen.

Diese Aussagen über den Gang von  $k$  rechtfertigen einigermaßen den in unserer letzten Mitteilung gezogenen Schluß, daß entsprechend der für die einzelnen Bindungstypen auftreten-

Tabelle 86.

Bindung	Molekül	Literatur	$\nu$ in $cm^{-1}$	$\frac{1}{\mu}$	$A$ in kcal/Mol.	$k$	$b$ in $cm^{-1}$	$\omega$ in $cm^{-1}$	$\alpha$ in $10^{-8} cm$	$f \cdot l$ in $10^5 Dyn$	Bindung
H-H	H <sub>2</sub>	1	4149	2.00	100	293	130	4279	0.1774	5.38	H-H
C-H	aromat.	2	3050	1.0834	101	292	68	3118	0.1529	5.26	C-H <sub>ar</sub>
C-H	aliphat.	2	2920	1.0834	92	293	68	2988	0.1561	4.77	C-H <sub>al</sub>
O-H	H <sub>2</sub> O	2	3419	1.0625	120	300	72	3491	0.1428	6.72	O-H
N-H	NH <sub>3</sub>	3	3334	1.0714	98	329	85	3419	0.1449	6.39	N-H
Cl-H	HCl	4	2890	1.0282	100	294	62	2952	0.1528	4.38	Cl-H
C $\equiv$ C	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5	1960	0.1540	166	387	15	1975	0.0723	14.82	C $\equiv$ C
C = C	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5	1620	0.1428	125	384	15	1635	0.07660	10.96	C = C
C-C	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5	990	0.1334	71	322	10	1000	0.0947	4.40	C-C
C $\equiv$ O	CO	6	2155	0.1459	257	352	13	2168	0.0672	18.83	C $\equiv$ O
C = O	Ketone	2	1700	0.1459	203	325	10	1710	0.0756	11.74	C = O
C-O	H <sub>3</sub> C-OH	5	1031	0.1254	94	326	8	1039	0.0900	5.05	C-O
C $\equiv$ N	CN	2	2240	0.1548	212	391	17	2257	0.0678	19.23	C $\equiv$ N
C-N	H <sub>3</sub> CCO-NH <sub>2</sub>	2	860	0.0981	70	328	8	868	0.0872	4.53	C-N
O = O	O <sub>2</sub>	1	1552	0.1250	162	345	11	1563	0.0732	11.44	O = O
N $\equiv$ N	N <sub>2</sub>	1	2329	0.1428	263	380	15	2344	0.0639	23.11	N $\equiv$ N

<sup>1</sup> J. C. Mc Lennan, J. H. McLeod, Nature 123, 160, 1929.

<sup>2</sup> A. Dadiou, K. W. F. Kohlrausch, l. c.

<sup>3</sup> R. G. Dickinson, R. T. Dillon, F. Rasetti, Phys. Rev. 34, 582, 1929.

<sup>4</sup> R. W. Wood, Nature 123, 279, 1929.

<sup>5</sup> P. Daure, Thésès, Paris, 1929.

<sup>6</sup> F. Rasetti, Nature 123, 205, 1929.

den Verschiedenheit der C-H-Frequenzen auch eine Verschiedenheit der Spaltungsarbeiten zu erwarten ist; daß also an die Stelle der groben Unterteilung in aromatische ( $A = 101$ ) und aliphatische ( $A = 92$  kcal/Mol.) Spaltungswärme eine Feineinteilung zu treten habe. Denn wenn  $k$  für verschiedene schwingende Hydridsysteme den gleichen Wert hat, dann ist die Konstanz auch für ein und dasselbe Hydrid, nämlich C-H, zu erwarten, auch wenn die Bindung durch konstitutionelle Einflüsse geändert wird. Bleibt aber  $k$  konstant, dann muß nach Gleichung 1  $A$  mit  $\nu^2$  variieren.

Um zu einer brauchbaren Beschreibung zu gelangen, muß an Stelle des linearen Kraftgesetzes (Gleichung 2) ein allge-

meineres gesetzt werden, das man sich etwa nach Potenzen der Elongation entwickelt denken kann, wobei der Koeffizient der ersten Potenz wieder die Größe  $f$  ist:

$$K = f x + c x^2 + \dots \quad (2a)$$

Nach der Quantentheorie ist für diesen unharmonischen Fall<sup>12</sup> die Energie im  $n$ -ten Quantenzustand gegeben durch

$$E_n = n h \omega_0 - n^2 h b, \quad (5)$$

worin  $\omega_0$  die mechanische Frequenz und  $b$  ein Maß für den Grad der Abweichung vom harmonischen Fall bzw. vom linearen Kraftgesetz 2 ist. Die Strahlungsfrequenz, die das System vom nullten in den  $n$ -ten Quantenzustand heben kann, ist dann:

$$\nu_n = \frac{1}{h} (E_n - E_0) = n \omega_0 - n^2 b, \quad (6)$$

so daß die Frequenzen  $\nu_n$  für  $n = 1, 2, 3 \dots$  eine Reihe von unharmonischen Obertönen

$$\omega_0 \left(1 - \frac{b}{\omega_0}\right), 2 \omega_0 \left(1 - 2 \frac{b}{\omega_0}\right), 3 \omega_0 \left(1 - 3 \frac{b}{\omega_0}\right) \dots$$

durchlaufen.

Die mechanische Frequenz des durch Einstrahlung angeregten Systems findet man nach der Vorschrift:

$$\omega_n = \frac{1}{h} \frac{\partial E_n}{\partial n} = \omega_0 - 2 n b. \quad (7)$$

Das bedeutet, daß  $\omega_n$  mit Erhöhung des Quantenzustandes (quantenhafte Erhöhung der Amplitude) abnimmt. Der höchste Quantenzustand ist also erreicht<sup>13</sup>, wenn  $\omega_n = 0$  wird, das ist nach Gleichung (7) für  $n^* = \frac{\omega_0}{2b}$ ; oberhalb dieses Zustandes ist eine quantenhafte Energieänderung nicht mehr möglich, das System ist keiner periodischen Bewegung mehr fähig, es muß Dissoziation eintreten. Die maximal zuführbare Energie, die Dissoziationsarbeit  $E^*$ , ist daher nach Gleichung 5 gegeben durch

$$E^* = n^* h \omega_0 - (n^*)^2 h b = \frac{h \omega_0^2}{4 b}. \quad (8)$$

Durch Gleichung 8 ist die in Erg gemessene Dissoziationsarbeit in Verbindung gebracht mit der Systemfrequenz  $\omega_0$  für so kleine Amplituden, daß das Kraftgesetz 2 noch als gültig angesehen werden kann;  $\omega_0$  hängt mit der aus dem Ramanspektrum zu entnehmenden Strahlungsfrequenz nach Gleichung 6 zusammen durch

$$\nu = \omega_0 - b, \quad (6a)$$

<sup>12</sup> A. Kratzer, Ztschr. Physik 3, 1920, S. 289, vgl. A. Sommerfeld, Atom-  
bau und Spektrallinien, 4. Auflage, I. Bd., Anhang 15. <sup>13</sup> R. T. Birge, H. Sponer,  
Physikal. Rev. 28, 1926, S. 259, vgl. auch J. W. Ellis, Physikal. Rev. 33, 1929, S. 27.



da erfahrungsgemäß beim Ramaneffekt die Grundschiwingung mit  $n = 1$  erregt wird<sup>14</sup>. Die Dissoziationsarbeit  $E^*$  hängt mit der in kcal/Mol. bestimmten Spaltungswärme  $A$  zusammen durch

$$E^* = \frac{J \cdot A}{L} \cdot 1000,$$

worin  $J = 4.186 \cdot 10^7$  Erg/cal das mechanische Wärmeäquivalent,  $L = 6.06 \cdot 10^{23}$  die Loschmidsche Zahl pro Mol ist. Somit läßt sich in Gleichung 8 die Größe  $b$  berechnen; werden  $\nu$ ,  $\omega_0$  und  $b$  in  $\text{cm}^{-1}$  ausgedrückt, so gilt nach Gleichung 8 und 6 a

$$\frac{4J}{hcL} \cdot A = 1.406 A = \frac{(\nu' + b')^2}{b'} \quad (9)$$

Der so erhaltene Wert für  $b'$  ist in Tabelle 86 in der achten Spalte eingetragen; den bei Kenntnis von  $b'$  nach Gleichung 6 a berechenbaren Wert für  $\omega_0'$  enthält Spalte 9. Endlich geben Spalte 10 und 11 die Werte für die Amplitude, die zum Frequenzwert  $\omega_0'$  gehört, sowie die rücktreibende Kraft  $f$  für die Elongation 1 cm. Letztere wurde nach Gleichung 3 gerechnet, erstere aus<sup>15</sup>

$$\frac{\mu}{2} (2\pi a \omega_0)^2 = h \omega_0, \quad (10)$$

bzw. bei Umrechnung auf absolute Masse und Einführung von  $\omega_0'$  aus

$$a = 8.188 \cdot 10^{-8} \sqrt{\frac{1}{\omega_0' \mu}} \quad (10 a)$$

Die Zahlenangaben dieser Tabelle sind jedenfalls in einigen Fällen nur als vorläufige aufzufassen; vor allem sind die Werte für die thermochemischen Spaltungsarbeiten keinesfalls endgültig; aber auch die Daten für die Ramanfrequenzen sind zum Teil deshalb unsicher, weil die Zuordnung zur betreffenden Bindung nicht feststeht (insbesondere bei den niederen Frequenzen der einfachen Bindungen, z. B. bei C-N). Deswegen wurden auch alle Zahlenrechnungen nur mit dem Rechenschieber durchgeführt.

In Tabelle 87 sind die Hauptergebnisse, die Werte für  $f$  1 cm in  $10^5$  Dyn und für die Amplitude  $a$  der Nullschwingung in  $10^{-8}$  cm noch einmal, nach Bindungstypen geordnet, zusammengestellt. Die Hydride, bei denen der eine Schwingungspartner der außerordentlich kleine H-Kern ist, nehmen eine Ausnahmstellung ein und wurden in der ersten Gruppe zusammengefaßt; die einfache, doppelte und dreifache Bindung

<sup>14</sup> Nur Mc Lennan und McLeod (l. c.) berichten über gesicherte Ausnahmen bei  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$ . <sup>15</sup> In der vorläufigen Mitteilung wurde — nicht ganz konsequent — auf der rechten Seite von Gleichung 10 statt mit  $h\omega_0$  mit  $h\nu$  gerechnet, wenn  $\nu$  die Ramanfrequenz ist. Petrikal'n (Ztschr. Physik 3, 1929, S. 360) berechnete ebenfalls an zwei Beispielen die Amplitude und die rücktreibende Kraft, setzte jedoch für die Masse  $\mu$  nicht die reduzierte Masse, sondern die des endständigen Partners allein ein. So wie wenn z. B. in einem Nitril in der Gruppe  $\text{C}\equiv\text{N}$  der Stickstoff gegen eine unendlich große Masse schwingen würde. Dies führt natürlich zu Werten, die wesentlich verschieden sind von denen der Tabelle 86.

bilden die anderen Gruppen. In der letzten Zeile wurden zur Übersicht die Mittelwerte angegeben.

Tabelle 87.

X—H	<i>a</i>	<i>f</i>	X—X	<i>a</i>	<i>f</i>	X=X	<i>a</i>	<i>f</i>	X≡X	<i>a</i>	<i>f</i>
C—H	0·154	5·02	C—C	0·095	4·40	C=C	0·077	10·96	C≡C	0·072	14·82
N—H	0·145	6·39	C—N	0·087	4·53	—	—	—	C≡N	0·068	19·23
O—H	0·143	6·72	C—O	0·090	5·05	C=O	0·076	11·74	C=O	0·067	18·83
Cl—H	0·153	4·38				O=O	0·073	11·44	N≡N	0·064	23·11
H—H	0·177	5·38									
X—H	0·154	5·58	X—X	0·091	4·66	X=X	0·075	11·38	X≡X	0·068	19·00

Für die drei Bindungsstufen verhalten sich also die Kräfte bei gleicher Elongation wie

$$4·66 : 11·38 : 19·00 \text{ oder wie } 1 : 2·4 : 4·1.$$

Die Werte nehmen schneller zu, als nach der Bindung zu erwarten wäre; jedoch zeigt ein Blick auf Tabelle 87, daß nicht nur bei den Gruppenmittelwerten, sondern auch innerhalb der einzelnen Gruppen die Amplitude mit steigender rücktreibender Kraft abnimmt. Bildet man daher, wie dies in Tabelle 88 geschehen ist, das Produkt  $f \cdot a$ , so ergibt sich innerhalb der einzelnen Gruppen ungefähre Konstanz dieses Wertes und die in der letzten Zeile gebildeten Gruppenmittel zeigen, daß  $f \cdot a$ , d. i. die rücktreibende Kraft, beim maximalen Ausschlag<sup>16</sup> der Grundschwingung ebenso zunimmt als die Zahl der bei der betreffenden Bindung in Anspruch genommenen Bindungseinheiten; denn es verhalten sich diese Werte wie:

$$0·422 : 0·855 : 1·283 \text{ oder wie } 1 : 2·025 : 3·04.$$

Die Abweichung vom Verhältnis 1 : 2 : 3 beträgt für diese Mittelwerte nur 1%.

Tabelle 88.

X—H	$f \cdot a$ in $10^{-3}$ Dyn	X—X	$f \cdot a$ in $10^{-3}$ Dyn	X=X	$f \cdot a$ in $10^{-3}$ Dyn	X≡X	$f \cdot a$ in $10^{-3}$ Dyn
C—H	0·775	C—C	0·416	C=C	0·840	C≡C	1·085
N—H	0·926	C—N	0·395	—	—	C≡N	1·304
O—H	0·960	C—O	0·454	C=O	0·888	C=O	1·269
Cl—H	0·670			O=O	0·837	N≡N	1·476
H—H	0·954						
X—H	0·857	X—X	0·422	X=X	0·855	X≡X	1·283

<sup>16</sup>  $\frac{f \cdot a}{2}$  ist, worauf Kollege Benndorf aufmerksam machte, die mittlere rücktreibende Kraft, vgl. Gl. 4.

Zum Schlusse möge die Verwendbarkeit der in Tabelle 86 gesammelten Schwingungsdaten noch an folgendem gezeigt werden: Bei Kenntnis von  $\omega'_0$  und  $b'$  können nach Gleichung 6 die zu erwartenden Obertöne der Strahlungsfrequenzen berechnet werden, die anderseits in einfachen Fällen aus dem ultraroten Absorptionsspektrum bekannt sind und mit diesen Angaben verglichen werden können. In Tabelle 89 ist ein solcher Vergleich für die zweiatomigen Moleküle CO (nicht polare Bindung) und HCl (polare Bindung) durchgeführt; die Lage der ultraroten Absorptionsstellen wurde der Arbeit von

Tabelle 89.

C≡O; $\omega'_0 = 2168 \text{ cm}^{-1}$ ; $b' = 13 \text{ cm}^{-1}$			HCl; $\omega'_0 = 2952 \text{ cm}^{-1}$ ; $b' = 62 \text{ cm}^{-1}$		
$\nu'_n = n\omega'_0 - n^2b'$	$\lambda$ in $\mu$ berechnet	$\lambda$ in $\mu$ beobachtet	$\nu'_n = n\omega'_0 - n^2b'$	$\lambda$ in $\mu$ berechnet	$\lambda$ in $\mu$ beobachtet
$\nu'_1 = 2155 \text{ cm}^{-1}$	4.64	4.67	$\nu'_1 = 2890 \text{ cm}^{-1}$	3.46	3.46
$\nu'_2 = 4294$	2.33	2.35	$\nu'_2 = 5656$	1.77	1.76
$\nu'_3 = 6387$	1.567	1.573	$\nu'_3 = 8298$	1.205	1.190

Schaefer-Thomas<sup>17</sup> entnommen. Die Tabelle zeigt hinreichende Übereinstimmung zwischen Beobachtungs- und Erwartungswert. Eine ebensolche Übereinstimmung findet man für die C-H-Bindung, was übrigens auch daraus hervorgeht, daß J. W. Ellis<sup>18</sup>, der auf umgekehrtem Wege aus passend gewählten ultraroten Absorptionslinien den Wert für  $b'$  rechnet, zu Zahlen kommt, die z. B. für die aliphatische C-H-Bindung zwischen 64 und 66  $\text{cm}^{-1}$  liegen, während Tabelle 86 den Wert 68 angibt.

Auch in komplizierteren Fällen führt dieses Verfahren zu annehmbaren Ergebnissen. Z.B. lassen sich die von Coblentz an Azetylen gefundenen Absorptionsstellen ihrer Lage nach durch den Grundton zur Erregung der C-H-Schwingung

$$(\lambda_{\text{erwartet}} = 3.01, \lambda_{\text{beobachtet}} = 3.08 \mu)$$

sowie durch Kombination der Obertöne für die C-H- und für die  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ -Schwingung erklären; der Grundton der optisch nicht aktiven Schwingung der letzteren fehlt erwartungsgemäß. Es ergeben sich als mögliche Wellenlängen:

$$\lambda = 3.01, 3.85, 7.35, \dots, 14.26 \mu$$

und als beobachtete Wellenlängen:

$$\lambda = 3.08, 3.69, 7.38, 7.8, 13.63 \mu.$$

Eine Absorptionsstelle bleibt ungeklärt, die Zahlenabwei-

<sup>17</sup> Cl. Schaefer und M. Thomas, Ztschr. Physik 12, 1923, S. 330. <sup>18</sup> J. W. Ellis, Physical Rev. 33, 1929, S. 27.



chungen der anderen dürften innerhalb der Meßfehler dieser älteren Beobachtungen liegen.

In anderen Fällen, z. B. bei Äthylen, konnte eine Übereinstimmung nicht erzielt werden; eine durchgreifende Prüfung des ganzen Sachverhaltes erfordert aber ein eingehendes Spezialstudium, zu dem wir bisher nicht die Zeit gefunden haben. Sicher scheint es uns aber zu sein, daß Zahlenangaben, wie sie in Tabelle 86 als vorläufige zusammengestellt wurden, auch für die Deutung und Verwendung des großen auf dem Gebiete der Ultraforschung gesammelten Erfahrungsmaterials von nicht geringem Wert sein werden.

Die Substanzen, deren Ramanspektren wir hier mitgeteilt haben, stammen fast alle von der I. G. Farbenindustrie-A.-G., von der sie uns für diesen Zweck kostenlos leihweise überlassen wurden. Wir sprechen für dieses besondere Entgegenkommen auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aus.